

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC
CPGENQ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA PERDA DE VÁCUO EM EMBALAGENS
PLÁSTICAS MULTICAMADAS PARA PRODUTOS
CÁRNEOS CURADOS COZIDOS

DISSERTAÇÃO
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Autora: Isaura Zanini Mergen
Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José
Co-orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi
Co-orientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Com enorme gratidão e carinho à minha família que amo:

meus pais Antônio e Elide

e irmãos Dirceu e Daniel.

AGRADECIMENTOS

Às Empresas PERDIGÃO AGROINDUSTRIAL S/A E VIDEPLAST INDÚSTRIA DE EMBALAGENS LTDA pelo apoio, confiança e principalmente pela oportunidade profissional e pessoal que me proporcionaram através deste projeto.

Em especial ao professor Humberto Jorge José pela paciência, e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho. Seus ensinamentos estarão comigo e me servirão para toda a vida.

A professora Regina pela co-orientação e apoio.

Ao professor Valdir Soldi e à Marly pela ajuda e aprendizado e amizade.

A Claire Sarantopóulos pelos ensaios de permeabilidade.

Ao Nereu de Nardi e Adilson Pinto da Rocha (Videplast), ao Geraldo Cofcewicz e Luis Stáble Benício (Perdigão), por acreditar e incentivar o projeto.

A todos os colegas das duas Empresas que caminharam comigo nesta jornada e que direta ou indiretamente participaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

Especial agradecimento ao colega Agnaldo Crippa por todo o esforço e atenção dedicados ao trabalho e pelo prazer da convivência.

A Talyta Deon por todo o auxílio prestado durante o trabalho experimental.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus pais Antônio e Elide, por me mostrarem desde de cedo a importância dos estudos e da educação em nossas vidas. Por me ensinarem a compreender que toda caminhada é feita de um passo antes do outro e que obstáculos são naturais, e superáveis quando nos determinamos a vencê-los, desta forma, sempre valorizaram cada vitória. Estes sim são os verdadeiros ensinamentos que devemos carregar para sempre em nossas vidas.

Aos meus amigos e irmãos Dirceu e Daniel, que estiveram sempre ao meu lado em todos os momentos. O carinho, discussões e amparo, como sempre expressos puros e sinceramente, me deram forças para vencer. A minha família que tanto amo, jamais serei suficientemente agradecida.

Ao Adriano, pelo amor, cumplicidade e incansável incentivo.

Às amigas Bianca, Daniele e Giovana, pelo carinho.

A DEUS por iluminar meu caminho e me permitir viver esta experiência.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	vii
Simbologia.....	x
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Objetivos	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
Capítulo 3 Revisão Bibliográfica	6
3.1 Embalagens para Alimentos	6
3.1.1 Propriedades de Barreira dos Materiais para Embalagem	7
3.1.2 Permeabilidade	8
3.2 Polímeros Usados como Materiais da Embalagem	12
3.2.1. Polietileno	12
3.2.2. EVA (Etileno Vinil Acetato)	14
3.2.3. Poliamidas (<i>Nylon</i>)	15
3.3 Processo de Produção das Embalagens	20
3.3.1 Tratamento Corona - Influência nas Propriedades do Filme	22
3.4 Interação Produto – Embalagem	23
3.4.1 Fatores que Afetam a Absorção de Componentes do Produto pelo Material da Embalagem	25
3.4.2 Efeitos da Absorção dos Componentes do <i>Flavour</i> Produto sobre a Permeabilidade da Embalagem	26

Capítulo 4 Metodologia	28
4.1 Metodologia de Desenvolvimento das Atividades	28
4.2 Revisão 24 horas	29
4.2.1 Teste de Borracheiro	30
4.2.2 Mapeamento de Furos	30
4.3 Ensaios Mecânicos nos Filmes da Embalagem Atual e Propostas	32
4.3.1 Resistência à Perfuração	32
4.3.2 Resistência Mecânica à Tração	32
4.3.3 Módulo Secante	33
4.3.4 Medida do Coeficiente de Atrito	33
4.4 Caracterização da Embalagem Durante o <i>Shelf-Life</i> do Produto	34
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.4.2 Análises Térmicas (DSC e TGA)	34
4.4.3 Análise do Espectro de Infra - Vermelho (FTIR)	35
4.4.4 Medida da Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂)	35
4.5 Análise do Produto Durante o <i>Shelf-Life</i>	36
4.5.1 Análise Físico-Química	36
4.5.2 Cromatografia do Óleo Vegetal	37
4.5.3 Análise Microbiológica do Produto	38
4.5.4 Avaliação Sensorial do Produto	38
Capítulo 5 Resultados	39
5.1 Perda de Vácuo – Revisão 24 horas	39
5.1.1 Diagnóstico da Empresa Perdigão Agroindustrial S/A	40

5.1.1.5 Comparativo entre as Unidades Produtoras	41
5.1.1.1 UNIDADE A - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas	41
5.1.1.2 UNIDADE B - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas	42
5.1.1.3 UNIDADE C - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas	43
5.1.1.4 UNIDADE D - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas	43
5.1.1.5 Conclusões	44
5.1.2 Diagnóstico da Empresa Videplast Indústria de Embalagens Ltda	46
5.1.2.1 Fatores que Afetam a Qualidade do Filme	46
5.1.3 Avaliação da Embalagem Atual	48
5.1.3.1 Estrutura	48
5.1.3.2 Influência do Tratamento Corona nas Propriedades da Embalagem	52
5.1.4 Estudo de Alternativas de Embalagem	57
5.1.4.1 Alteração do Sentido de Corte das Embalagens na Bobina	57
5.1.4.2 Uso de EVA nos Materiais que Compõem o Filme	59
5.1.4.3 Uso de Aditivo nas Camadas de PA e PE (Modificador de Impacto)	67
5.1.4.4 Alteração do Material da Camada Externa (PE metaloceno X PEBD)	71
5.1.4.5 Estudo Comparativo das Embalagens (Videplast X Concorrente)	74
5.1.5 Conclusões	78

5.2	Perda de Vácuo – Interação Produto-Embalagem	79
5.2.1	Análise do <i>Shelf-life</i> Produto	82
5.2.1.1	Análise Físico-Química	82
5.2.1.2	Cromatografia do Óleo Vegetal	83
5.2.1.3	Análise Microbiológica do Produto	85
5.2.1.4	Avaliação Sensorial do Produto	87
5.2.2	Análise das Propriedades da Embalagem Durante o <i>Shelf-life</i> do Produto	89
5.2.2.1	Análises Térmicas (DSC e TGA)	89
5.2.2.2	Análise do Espectro no Infra- Vermelho (FTIR)	94
5.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
5.2.2.4	Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO2)	102
5.2.3	Conclusões	108
Capítulo 6	Conclusões	109
Capítulo 7	Referências Bibliográficas	112
Capítulo 8	Sugestões para Estudos Futuros	117

Lista de Figuras

Figura 1	Interações entre componentes do produto, polímero e meio externo	9
Figura 2	Estrutura dos monômeros de etileno e do acetato de vinila	14
Figura 3	Esquema da penetração das moléculas de água entre as cadeias da poliamida	17
Figura 4	Efeito da umidade relativa ambiente sobre a permeabilidade ao oxigênio de um filme monocamada de PA	19
Figura 5	“Folha mapa” utilizada para teste de mapeamento de furos	32
Figura 6	Resistência à perfuração de filmes com diferentes percentagens de PA na temperatura de 10°C, ambiente e a 25°C	49
Figura 7	Microscopia de superfície com aumento de 500x do filme tratado (a) e do filme não tratado (b) por descarga corona	53
Figura 8	Ensaio do coeficiente de atrito comparativo entre os filmes tratado e não tratado por descarga corona	54
Figura 9	Gráfico do coeficiente de atrito da face externa com tratamento corona, comparativo para os filmes de PE metaloceno e PEBD	74
Figura 10	Cromatogramas do óleo vegetal sem contato com o produto (a) e depois de 90 dias dentro da embalagem, em contato com o produto (b)	84
Figura 11	Termogramas dos filmes da embalagem sem contato com o produto e em contato com o produto por 24 horas, 30, 60 e 90 dias	90
Figura 12	Termograma dos filmes da embalagem sem contato com o produto e com 7, 30, 60 e 90 dias em contato com o produto	92
Figura 13	Espectros FTIR dos filmes sem tratamento e tratado por corona por menos de 1 segundo	96
Figura 14	Espectros de FTIR das amostras do filme da embalagem sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 30 dias (b) e por 60 dias (c)	98
Figura 15	Microscopia com aumento de 500x do perfil por fratura dos filmes sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 24 horas (b)	100

Figura 16	Microscopia da superfície dos filmes sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 24 horas (b), aumento de 500x	100
Figura 17	Microscopias do perfil por fratura (a) e da superfície da amostra do filme com 60 dias em contato com o produto (b)	101
Figura 18	Permeabilidade do oxigênio no filme da embalagem em função do tempo de vida útil do produto embalado	104

Lista de Tabelas

Tabela 1	Índices de perdas comparativos para todas Unidades Produtoras	41
Tabela 2	Características da matéria prima e conseqüências para o filme	46
Tabela 3	Fatores do processo que afetam as características do filme e as conseqüências	47
Tabela 4	Ensaio de perfuração das amostras com diferentes percentagens de PA nas temperaturas de 10°C, ambiente e 25°C	49
Tabela 5	Ensaio de tração das amostras com diferentes percentagens de PA na temperatura ambiente (17 – 20°C)	50
Tabela 6	Ensaio de módulo secante e a 2% das amostras com diferentes percentagens de PA nas temperaturas de 10°C e ambiente	51
Tabela 7	Ensaio de Perfuração comparativo filme tratado X filme não tratado na temperatura ambiente	54
Tabela 8	Mapeamento de furos da embalagem, realizado nas Unidades A, B e C	55
Tabela 9	Mapeamento de furos na embalagem sem tratamento corona	56
Tabela 10	Ensaio de módulo secante e a 2% para os filmes de PEBD com diferentes % de EVA na temperatura ambiente	61
Tabela 11	Ensaio de resistência à perfuração para os filmes de PEBD e EVA puros e blendas destes	61
Tabela 12	Ensaio de resistência à tração dos filmes de PEBD e EVA puros e blendas destes	62
Tabela 13	Ensaio de módulo secante dos filmes com 5 e 10% de EVA adicionado à PA e amostra referência em diferentes temperaturas	64
Tabela 14	Ensaio de resistência à perfuração dos filmes com 5 e 10% de EVA adicionado à PA e referência em diferentes temperaturas	65
Tabela 15	Ensaio de resistência à tração dos filmes com 5 e 10% e sem EVA adicionado à camada de PA na temperatura ambiente	66
Tabela 16	Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO ₂) dos filmes com 5 e 10% e sem EVA adicionado à camada de PA e valor padrão	66
Tabela 17	Ensaio de módulo secante dos filmes com adição de modificador de impacto e filme de referência em diferentes temperaturas	68

Tabela 18	Ensaio de resistência à perfuração dos filmes com modificador de impacto e filme de referência em diferentes temperaturas	69
Tabela 19	Ensaio de resistência à tração dos filmes com modificador de impacto e do filme referência na temperatura ambiente	70
Tabela 20	Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO ₂) dos filmes com 5 e 15% de EVA adicionado à camada de PA e valor padrão exigido para esta embalagem	71
Tabela 21	Ensaio de módulo secante comparativo entre os filmes PE metaloceno e PEBD em diferentes temperaturas	72
Tabela 22	Ensaio de resistência à perfuração dos filmes PE metaloceno e PEBD em diferentes temperaturas	73
Tabela 23	Ensaio de resistência à tração de filmes PE metaloceno e PEBD	73
Tabela 24	Ensaio de resistência à perfuração na temperatura ambiente para o filme da embalagem atual X concorrente	75
Tabela 25	Ensaio de resistência à tração na temperatura ambiente para o filme da embalagem atual X concorrente	76
Tabela 26	Medidas de espessura e variações encontradas (valor máximo e mínimo) para os filmes da embalagem atual X concorrente	77
Tabela 27	Análises realizadas no produto, no filme da embalagem e no meio interno (óleo vegetal) para avaliar a interação produto-embalagem	81
Tabela 28	Análise físico-química do produto durante o <i>shelf-life</i> .	82
Tabela 29	Análise microbiológica do produto durante o <i>shelf-life</i>	86
Tabela 30	T _g , T _c da poliamida, T _m e ΔH do polietileno, das várias amostras do filme, obtidas por DSC	91
Tabela 31	Resultados de TGA dos filmes da embalagem sem contato com o produto e em contato com o produto por 24 hs, 7, 30, 60, 90 dias	93
Tabela 32	Taxa de permeabilidade ao oxigênio para os filmes sem contato e em contato com o produto por 24 horas, 7, 15, 30, 60 e 90 dias e do filme com <i>flex-cracking</i>	103
Tabela 33	Taxa de permeabilidade ao oxigênio do filme sem contato com o produto e com 90 dias em contato a 23°C e 50–52% UR	103

SIMBOLOGIA

AV	Acetato de vinila
aw	Atividade de água
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
COF	Coeficiente de atrito
D	Coeficiente de difusividade
ΔH	Entalpia
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EVA	Etileno acetato de vinila
EVOH	Copolímero de etileno vinil álcool
FTIR	Espectrofotometria por infra-vermelho
MD	Direção de máquina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaCl	Cloreto de sódio
O ₂	Molécula de oxigênio
P	Coeficiente de permeabilidade
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PET	Polietileno tereftalato
PVDC	Policloreto de vinilideno
S	Coeficiente de solubilidade
T _c	Temperatura de cristalização
TD	Direção transversal de máquina
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão

TPC	Microorganismos aeróbicos facultativos estritos
TPO ₂	Taxa de permeabilidade ao oxigênio
UR	Umidade relativa
VA	Acetato de vinila

RESUMO

A embalagem a vácuo impede o contato do produto com o meio externo, principalmente com oxigênio que favorece o crescimento de microorganismos aeróbicos deteriorantes. A poliamida presente na estrutura do filme plástico coextrusado, oferece barreira à passagem dos gases.

A perda de vácuo em embalagens de produtos cárneos curados cozidos embalados a vácuo basicamente ocorre em dois momentos: no processo de envase do produto por furos, defeitos de selagem ou manuseio impróprio e durante o tempo de vida útil do produto devido às interações produto-embalagem, condições de armazenagem e transporte.

Um diagnóstico do processo de produção nas Unidades Industriais da empresa Perdigão Agroindustrial S/A e na Videplast Ind. de Embalagens Ltda, identificou como principais causas de perda de vácuo: os fatores operacionais no momento do envase do produto e as propriedades mecânicas da embalagem.

Para melhorar o índice de perda de vácuo nas embalagens foi proposta a adição de EVA e de um modificador de impacto ao polietileno e à poliamida, foi realizado um comparativo entre filmes de polietileno metaloceno e de baixa densidade. As propostas estudadas para melhoria da embalagem foram avaliadas quanto à resistência à perfuração, resistência à tração e modulo secante.

A perda de vácuo devido à interação produto-embalagem foi investigada através das alterações no filme da embalagem, caracterizadas por análises térmicas (DSC e TGA), composição química (FTIR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, no produto embalado, quanto às propriedades físico-químicas, microbiológicas, sensoriais e pela cromatografia do óleo vegetal colocado sobre produto dentro da embalagem para dar brilho e conservação.

O contato do produto com os materiais da embalagem promovem a migração de componentes do produto ou do óleo vegetal para o filme plástico. As moléculas permeantes ocupam os espaços vazios do polímero dificultando a passagem do oxigênio. Portanto, esta migração não afetou as propriedades de barreira a gases do material e as funções de proteger e conservar o produto, principais requisitos de uma embalagem.

ABSTRACT

The vacuum-packing obstructs the contact between the product and the environment, mainly to the oxygen, which provides the growth of spoilage aerobic microorganisms. The polyamide into a co-extruded packaging structure results in a good barrier to gases.

The loss of vacuum in the packagings of vacuum-packed cooked meat products occurs basically in two instants: in the vacuum-packaging process by holes, sealing defects or incorrect handle, and along the product shelf-life due to packaging-product interactions, storage conditions and transportation.

A diagnostic of the manufacturing process was accomplished both at the *Perdigão Agroindustrial S/A* and at the *Videplast Ind. de Embalagens Ltda*, identified the main causes of the loss of vacuum: operational factors at the packaging instant of the product, and packaging mechanical properties.

To improve the index of the loss of vacuum in the packagings was proposed the addition of EVA and an impact modifier in the PE and PA, also, was accomplished a comparative study between LDPE and metaloceno PE films. The mechanical properties proposed were evaluated through tests of resistance to piercing, resistance to traction and drying module.

The loss of vacuum due to packaging-product interactions was investigated analyzing interactions in the packaging film, characterized by thermal analyses (DSC and TGA), chemical composition (FTIR), and sweeping electronic microscopy (MEV) and, in the packed product, as to its physical-chemical, microbiological and sensorial attributes, and by chromatography analyses at the vegetable oil placed together with the product into the packing to provide brightness and conservation.

The contact of the product with packaging materials provides the product compounds or vegetable oil migration to the plastic film. Nevertheless, does not affect the barrier to gases of the material, since the permeant molecules occupy the polymer empty spaces, hindering the passage of oxygen. However, the migration did not affect the material barrier to gases, protection and conservation properties, the main requirements of a food packaging.

1

INTRODUÇÃO

Embalagens plásticas flexíveis são amplamente utilizadas nas indústrias frigoríficas para acondicionar e conservar carnes e derivados. As vantagens de sua aplicação estão na flexibilidade de adaptação às linhas de produção e aos diferentes tipos de produto, facilidade no manuseio, transporte e proteção do alimento, conservando as características apreciadas pelo consumidor.

Os produtos cárneos curados cozidos representam uma das principais vias, através das quais a indústria de carne pode inovar e se expandir. A inovação em produtos é uma das chaves para o aumento da competitividade do setor.

A utilização de sistemas de acondicionamento e embalagens adequados acarreta, além do aspecto comercial, outro grande benefício, que é o aumento da vida-de-prateleira, dos produtos, comumente chamada de *shelf-life*.

A conservação do alimento depende de três fatores: da qualidade da matéria prima, das condições a que ele é exposto e da embalagem em que ele será acondicionado. A embalagem por sua vez, exerce a principal função de regular as transferências que podem ocorrer entre o meio interno, dentro da embalagem e o meio externo, ao qual ele é exposto às condições de estocagem e manuseio. Alterar esta condição é a proposta das embalagens a vácuo. Esta técnica consiste basicamente em embalar o produto em sacos ou filmes poliméricos e extrair o ar presente no interior da embalagem, entre o produto e o filme. Com isso, gases como O₂, CO₂ e N₂, são quase totalmente impedidos do

contato com o produto, prolongando sua vida útil, já que estes gases são precursores da degradação do alimento.

O conhecimento sobre a permeabilidade à umidade, gases e à luz é de grande importância para o estudo da embalagem em função do tempo de vida útil do alimento.

O oxigênio tem um grande efeito na diminuição da qualidade de um alimento: provoca o ranço nas gorduras, alterando significativamente o seu sabor; atua no escurecimento enzimático; diminui o valor nutricional pela oxidação das vitaminas, além de promover a proliferação de microorganismos que deterioram o alimento.

Para que a função de proteger o alimento, principalmente se estes são sensíveis ao O_2 , seja satisfatoriamente atendida, há a necessidade do uso de embalagens que funcionem como completa barreira à passagem dos gases, mantendo o vácuo no seu interior pelo maior tempo possível.

A barreira a gases de uma embalagem é avaliada em termos de taxa de permeabilidade a gases, ou seja, pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial da embalagem por unidade de tempo, a determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás teste e a determinada umidade relativa.

Os materiais plásticos não formam uma barreira completa aos gases e vapores devido a microfuros, à porosidade e aos espaços intermoleculares. Portanto a permeação dos gases através do filme acontece, mesmo que numa quantidade tão pequena que será significativa para o produto após um período de tempo. E é este período que irá determinar o *shelf-life* do produto.

Melhores características do material são obtidas com a combinação dos diversos tipos de polímeros numa mesma embalagem, como é o caso de embalagens multicamadas.

O objetivo maior das multicamadas é a integração de propriedades de diferentes materiais termoplásticos em uma única embalagem. Elas têm encontrado excelente mercado na indústria alimentícia devido à sua potencialidade de conjugar propriedades como transparência ou opacidade,

resistência mecânica, rigidez ou flexibilidade, como também barreira contra gases e contra umidade.

A composição das camadas varia de acordo com o tipo de produto a ser embalado, necessidade de barreira e custo do material. Quando se deseja máxima eficiência do filme como barreira ao oxigênio o principal polímero utilizado é o *Nylon* (nome comercial das poliamidas). Outros materiais normalmente utilizados são o EVOH, PVDC e PET.

As poliamidas, devido à polaridade promovida pelo grupo amida presente na sua estrutura, têm afinidade com a água, que interfere nas propriedades mecânicas e de barreira do filme. Portanto, a taxa de permeabilidade determinada pela camada de poliamida, é função não apenas das propriedades do polímero, mas de fatores do meio externo e do produto embalado, como temperatura, umidade relativa e gradiente de pressão parcial do permeante.

Em suma, a combinação dos fatores: material da embalagem, o produto embalado e condições de estocagem, refere-se ao fenômeno chamado interação produto-embalagem.

Para estudar a interação entre o produto e o filme da embalagem plástica que o envolve, ensaios de caracterização do filme por Infra-vermelho (FTIR), análises térmicas (DSC e TGA), taxa de permeabilidade (TPO_2) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são freqüentemente utilizados. As características do produto também são avaliadas durante o período de vida útil, com relação aos aspectos microbiológicos, físico-químicos e sensoriais.

Para melhorar o desempenho da embalagem no momento do envase do produto, foram propostas alternativas para a embalagem atualmente usada, tais como a incorporação de material elástico e de aditivos aos polímeros que compõem a estrutura multicamada, substituição do material da camada externa do filme, modificações no processamento e o estudo da influência das condições do processamento e do ambiente de estocagem sobre as propriedades do filme. As características do filme da embalagem atual e das propostas foram avaliadas em termos de propriedades mecânicas, como resistência à perfuração, resistência à tração, coeficiente de atrito, módulo secante e avaliação taxa de permeabilidade

ao oxigênio. Os resultados destes ensaios foram comparados com os da embalagem atual.

No presente trabalho foram estudados os fenômenos envolvidos na perda o vácuo das embalagens multicamadas para produtos cárneos curados cozidos. Esta perda de vácuo pode ser pela interação entre produto, embalagem e ambiente, geralmente detectada antes do fim da vida útil do produto, ou durante o processo de envase do produto relacionados às propriedades mecânicas e ao processamento do filme da embalagem. Somente com o conhecimento destes fenômenos será possível propor melhorias na utilização de materiais de embalagem, nas condições de estocagem e possivelmente no aumento do *shelf-life* dos produtos.

2

OBJETIVOS

Este trabalho possui um caráter científico-tecnológico aplicado à realidade das empresas do ramo frigorífico e de embalagens para alimentos. Tem como finalidade incrementar com o conhecimento tecnológico o entendimento dos fenômenos do cotidiano e com isso facilitar o encontro de soluções para as adversidades normalmente encontradas neste mercado. O tema enfoca as necessidades da indústria frigorífica quanto à conservação do seu produto e os anseios da indústria de embalagem em propor os melhores conceitos.

2.1 Objetivo Geral

Estudar a perda de vácuo em embalagens com múltiplas camadas de polímeros coextrusados destinados a embalar a vácuo os produtos cárneos curados cozidos na indústria frigorífica.

2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar e avaliar a embalagem atualmente utilizada;
2. Propor alternativas para melhorar o índice de perdas de embalagem no processo de envase do produto;
3. Diagnosticar processos de produção da embalagem e envase do produto;
4. Estudar a interação produto-embalagem, fatores que afetam e os efeitos sobre o produto ou embalagem.

3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens para Alimentos

A primeira e mais importante função de uma embalagem é proteger o produto e preservar sua qualidade. Um importante requisito na seleção de sistemas de embalagem para alimentos é a propriedade de barreira do material. Para manter o alimento fresco e crocante, a embalagem deve prover barreira à umidade. A rancidez do alimento pode ser minimizada pelo uso de materiais de embalagem que tenha uma boa barreira ao oxigênio e à luz. O sabor original do alimento pode ser mantido pelo uso de uma embalagem que ofereça uma boa barreira a um aroma específico. Portanto, sistemas de embalagem bem projetados são benéficos para estender a vida útil do alimento embalado. (46)

Por várias décadas. O uso de embalagens plásticas tem tomado o lugar do vidro ou metal para embalagens de alimentos e bebidas. As vantagens dos plásticos são numerosas:

- baixo custo,
- peso muito menor,
- maior dificuldade quebra ou de afetar o produto pelo próprio material,
- favoráveis para o meio ambiente (menor custo energético),
- transparência,
- flexibilidade,
- aprovados para o contato direto com o alimento,

- podem ser aquecidos em fornos microondas.

Com estes benefícios as embalagens plásticas estão conquistando a preferência geral do consumidor pela conveniência.

Não é apenas pelo material que as compõem que as embalagens plásticas se diferenciam, mas também pelos métodos de fabricação e uso. Os métodos de fabricação de plásticos para embalagens estão se tornando cada vez mais difundidos e conhecidos (13), tais como a extrusão plana ou em balão de filmes, co-extrusão, injeção e co-injeção em moldes, termoformação, selagem por ultrassom ou de alta frequência, rotomoldagem, entre outras.

Métodos de polimerização, combinações químicas e orientação, estão sendo desenvolvidos para materiais plásticos, os quais estão constantemente evoluindo em novos materiais, propriedades e aplicações, com custos cada vez menores.

A coextrusão de polímeros é um exemplo desta evolução. Este processo aumenta enormemente a capacidade dos filmes plásticos usados em embalagens, pois possibilita a combinação das propriedades de vários polímeros em uma mesma estrutura.

3.1.1 Propriedades de Barreira dos Materiais de Embalagem

Segundo SARANTOPOULOS (2002, p. 179), a capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir a permeação de lípidos e à passagem de luz é definida como barreira.

A propriedade de barreira de uma embalagem está intimamente relacionada à estabilidade química, física, sensorial, microbiológica e biológica dos produtos. O contato do oxigênio com determinados produtos podem causar, uma série de alterações indesejáveis tais como, a rancificação de óleos e gorduras presente nos alimentos. O oxigênio também pode oxidar a vitamina C, fazendo com que de certos produtos que perderão o valor nutricional e oxidar alguns pigmentos e compostos aromáticos, resultando em alterações de cor, aroma e sabor (9).

As propriedades de barreira a gases, vapor d'água, vapores orgânicos e luz é quantificada por medições padronizadas. A barreira a gases é medida pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material de embalagem por unidade de tempo, ou seja, taxa de permeabilidade a gases, a determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás teste e a determinada umidade relativa. A unidade comumente usada no Brasil é cm^3 de gás (CNTP)/($\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) (9).

Um material que apresente uma taxa de permeabilidade ao oxigênio menor que $15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ é considerado de alta barreira e menor que 8 cm^3 é considerado de altíssima barreira.

A passagem de gases e vapores através de filmes de embalagens plásticas pode ser dar por dois processos, conforme salienta SARANTOPÓULOS (2002, p. 181):

- ❖ Fluxo através de uma descontinuidade do material, como microporos, microfuros e fraturas, pelos quais gases e vapores fluem livremente;
- ❖ Permeação ou efeito solubilização-difusão.

A permeabilidade diminui gradativamente com a espessura, mas não pode ser eliminada completamente em filmes plásticos, mesmo com o aumento da sua espessura.

O transporte e solubilização de substâncias de baixo peso molecular em materiais plásticos constituem um tópico de muita importância na aplicação de embalagens plásticas para alimentos e outros produtos sensíveis a agentes ambientais. Devem ser considerados os efeitos de agentes ambientais, como a umidade e temperatura, nas propriedades do filmes ou nas limitações de desempenho de barreira ou mecânico impostas pelas características de solubilização e transporte de substâncias nos plásticos (9).

3.1.2 – Permeabilidade

Atualmente considera-se que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares do filme plástico, acontece em três etapas:

- 1 – Absorção e solubilização do permeante no polímero;
- 2 – Difusão e absorção do permeante através do polímero devido à ação de um gradiente de concentração;
- 3 – Dessorção e evaporação do permeante na face do polímero;

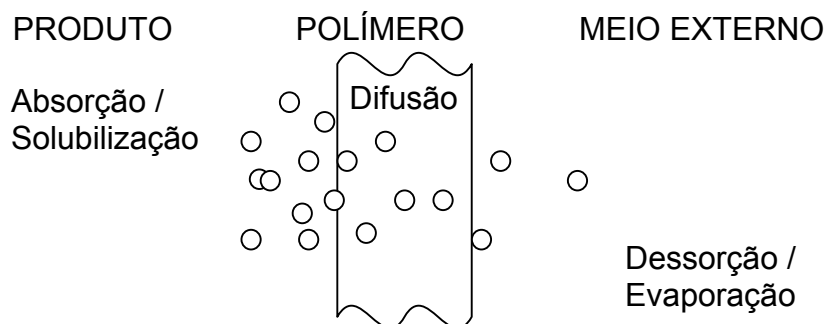


Figura1: Interações entre componentes do produto, polímero e meio externo (46).

A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios. A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver (46).

O produto D.S é conhecido como coeficiente de permeabilidade, P. Assim, se dois coeficientes forem conhecidos, o terceiro pode ser obtido por:

$$P = D \cdot S$$

O coeficiente de permeabilidade deve ser determinado depois que se estabeleça o estado estacionário de transferência de gases ou vapores, ou seja, quando iguais quantidades do permeante chegam ao polímero e saem dele. Se as medidas forem feitas antes de se atingir esta condição, um valor numérico menor será obtido para o valor do coeficiente de permeabilidade, já que a solubilização do permeante no polímero, neste estágio, é o processo dominante (1).

Variáveis do polímero que afetam a permeabilidade

A área, a espessura e as características moleculares do polímero são as principais variáveis do material de embalagem relacionadas à quantidade de gases e vapores que permeiam o filme (46). A taxa de permeabilidade é proporcional à área exposta a permeação e, em geral, inversamente proporcional à espessura (9).

As características moleculares dos polímeros também influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Estes espaços vazios se relacionam ao volume livre no polímero, à densidade e ao grau de compactação das cadeias. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação no polímero (9).

Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir as seguintes propriedades (4):

- Certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoretos, acrílico e éster, no caso de permeantes apolares, como o oxigênio;
- Alta rigidez da cadeia;
- Inércia em relação ao permeante;
- Possibilidade de alto grau de compactação das cadeias, advindo da simetria molecular, grau de cristalização ou orientação;
- Algum grau de ligação ou atração entre as cadeias;
- Alta temperatura de transição vítrea (T_g).

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusividade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura, que facilita o fluxo do permeante (4). Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

Os aditivos, incluindo plastificantes, modificadores de impacto e outros aditivos monoméricos ou poliméricos, incorporados aos polímeros para modificar suas propriedades, geralmente favorecem a permeação. Os co-monômeros utilizados para a co-polimerização também podem aumentar a permeação (9).

Os coeficientes de solubilidade e difusividade têm grande influência sobre o comportamento de um permeante. Um baixo coeficiente de solubilidade ou um baixo coeficiente de difusividade resultam em baixa permeabilidade. O CO_2 , por exemplo, possui uma taxa de permeabilidade em polímeros muito maior do que a de O_2 e a de N_2 , devido ao seu tamanho, mas tem a maior permeabilidade, porque seu coeficiente de solubilidade é muito maior do que o de outros gases (9).

Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade também é importante. Moléculas pequenas se difundem mais rapidamente do que as grandes, do mesmo modo que as moléculas lineares se difundem mais rapidamente que as volumosas. Moléculas não polares se difundem mais rapidamente que as polares e esse efeito é mais pronunciado em polímeros polares (4).

3.2. Polímeros Usados como Materiais de Embalagem

3.2.1. Polietileno

É o plástico mais popular do mundo. Com ele são feitos sacos e sacolas, garrafas, utensílios domésticos, brinquedos, etc. No caso de embalagens, podem ser usados em contato direto com alimentos, possuem boa resistência química, são termosseláveis e provém uma excelente barreira a umidade. Normalmente são usados sozinhos (monocamada) ou também como camada em estruturas coextrusadas ou laminadas com outros polímeros ou com papel cartão (46).

O polietileno, dentre os plásticos, é o que tem a estrutura mais conhecida (40) e a mais simples entre os polímeros comerciais. São caracterizados pela extrema regularidade e flexibilidade de sua cadeia molecular. É formado pela repetição do monômero $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$.

Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. No caso dos copolímeros, o outro co-monômero pode ser um alceno, buteno ou octeno; ou um composto com um grupo funcional polar como é o caso do acetato de vinila, formando o EVA (9).

A densidade é o mais importante parâmetro que governa as propriedades desta resina e, portanto, são classificados como (46):

Polietileno de Alta Densidade (PEAD); 0,940 – 0,970 g/cm³

Polietileno de Média Densidade (PEMD); 0,926 – 0,939 g/ cm³

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); 0,915 – 0,940 g/ cm³

Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL); 0,915 – 0,926 g/ cm³

Polietileno de Muito Baixa Densidade; 0,890 – 0,915 g/ cm³

As propriedades ideais do “*grade*” de polietileno para cada aplicação específica dependem do balanço adequado de características obtidas no processo de polimerização. Os polietilenos são essencialmente constituídos de uma fase cristalina rígida (responsável pela resistência) e uma fração amorfa elástica

(elasticidade, maciez e flexibilidade). Como a cristalinidade diminui com a diminuição da densidade, o produto torna-se macio, flexível, transparente e resistente. Para tanto é necessário controlar a estrutura molecular do polietileno, o que passou a ser possível com a evolução dos processos de polimerização.

O polietileno de baixa densidade é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do polietileno nessas condições produz um polímero ramificado de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60 %) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm³ (9).

O polietileno de baixa densidade linear é muito similar ao PEBD, exceto pelas ramificações de cadeia que são mais curtas (46), com isso conferindo maior linearidade às moléculas do polímero. A densidade é controlada pela adição de co-monômeros, tais como buteno, hexeno ou octeno, que regulam o tamanho das ramificações adicionadas às cadeias: dois carbonos para o buteno, quatro para o hexeno e seis para o octeno. Os PEBDLs têm suas propriedades geralmente entre às do PEBD e do PEAD, baseada no efeito do tamanho das ramificações da cadeia (21, 46).

O polietileno metalloceno faz parte da família dos polietilenos lineares, obtidos por catálise metallocênica. São co-polímeros lineares formados por etileno com um co-monômero apenas (1- octeno ou 1-hexeno ou 1- buteno). Este tipo de processo traz melhorias significativas no desempenho da resina, pois permite melhor controle da arquitetura molecular e, por consequência, o dimensionamento das propriedades físicas, mecânicas e de selagem do material, adequando-o a aplicação, aos requisitos de equipamento, de acondicionamento e às solicitações de distribuição (9).

A evolução histórica das olefinas está marcada em fatos ocorridos aproximadamente a cada 20 anos. Nos anos 30, a I.C.I. lançou o polietileno de baixa densidade; nos anos 50, foi produzido o polietileno de alta densidade, com os catalisadores organometálicos de Ziegler-Natta. Nos anos 70, foi lançado o

polietileno de baixa densidade linear através da tecnologia em fase gasosa da *Union Carbide*. Na década de 90, a Dow lançou o elastômero de poliolefinas produzido por catálise metalocênica (9).

3.2.2. EVA (*Etileno Vinil Acetato*)

O EVA é um copolímero de etileno e acetato de vinila (AV). Nas aplicações em estruturas flexíveis apresentam um teor de AV entre 3 e 12%, acima de 12% são usados como adesivos. São resistentes e tem boa flexibilidade em baixas temperaturas (9).

Sua estrutura deriva dos monômeros:

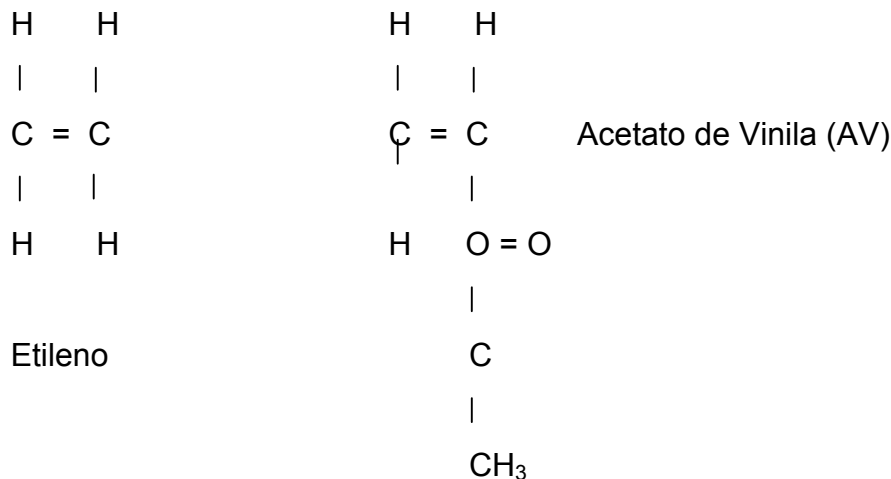


Figura 2: Estrutura dos monômeros de etileno e do acetato de vinila

As propriedades do EVA dependem do teor de AV e do peso molecular. Sua resistência ao impacto aumenta à medida que aumenta o teor de AV e o peso molecular. Quanto maior o teor de AV, o EVA é menos cristalino e mais elástico. A redução na cristalinidade leva a um aumento na permeabilidade a gases e ao vapor d'água, e da permeação à gordura (9, 40).

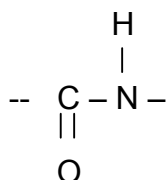
Os filmes de EVA têm aplicação restrita, dada sua tendência ao bloqueio e atrito, propriedades que dificultam sua maquinabilidade. Por outro lado suas vantagens sobre o PEBD são: menor temperatura de selagem, maior transparência, maior permeabilidade, maior flexibilidade e excelentes propriedades de estiramento, podendo ser utilizado em aplicações como para filmes esticáveis.

Devido às propriedades de adesão e de selagem, o EVA é utilizado como revestimento ou como camada interna em estruturas coextrusadas (9).

O EVA é produzido no mesmo processo utilizado para a produção do polietileno de baixa densidade. Trata-se de uma síntese em massa (polímero dissolvido no próprio monômero) em altíssimas pressões (2.500 a 3.000 atm). O gás etileno entra no reator tubular previamente comprimido e recebe as dosagens de VA. A polimerização inicia por meio da adição de um iniciador.

3.2.3. Poliamidas (Nylon)

Nylon é o nome comercial das poliamidas. Este polímero contém uma ligação amida-carbonila característica com muitas variações da cadeia de carbono entre elas.



Os dois átomos carregados presentes na sua fórmula estrutural, o oxigênio (δ^-) da carbonila e o nitrogênio (δ^+) da amida conferem características polares. Estes grupos funcionais exibem uma forte atração um ao outro e tendem a alinhar-se por ligações intermoleculares fortes chamadas pontes de hidrogênio. As características deste material (rigidez, estabilidade térmica e mecânica) são devidas às ligações por pontes de hidrogênio entre as cadeias do polímero (oxigênio de uma cadeia com um átomo de nitrogênio da cadeia vizinha), responsável pelo alto nível de regularidade das cadeias, por isso a maioria dos *nylons* são considerados semicristalinos (19, 20).

As poliamidas apresentam boa barreira a gases e a aromas, alta resistência mecânica (abrasão, perfuração, impacto, flexão), boa resistência térmica, boa resistência a óleos e gorduras, a produtos químicos e podem ser termoformados. Resistem a álcalis e a ácidos diluídos, mas reagem com ácidos fortes e agentes oxidantes. As maiores deficiências das poliamidas são a baixa barreira ao vapor d'água e a perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação.

As poliamidas apresentam uma temperatura de transição vítrea elevada, entre 25 e 55°C. A temperatura de transição vítrea (T_g), é a temperatura em que

acontece uma mudança nas propriedades do polímero. Abaixo desta temperatura o polímero é rígido e duro, como um vidro. Acima desta temperatura o polímero torna-se macio e elástico, como uma borracha. Em temperaturas bem acima da Tg o polímero pode fundir e tornar-se um líquido viscoso. Na temperatura ambiente, polímeros cristalinos possuem uma alta rigidez das cadeias, que estão compactadas suficiente para proporcionar uma baixa difusão de moléculas penetrantes e alta resistência. Polímeros considerados elásticos, como o PE e PP, possuem uma Tg abaixo da temperatura ambiente (-120°), por isso, apresentam alta permeabilidade a penetrantes e flexibilidade devido à mobilidade de suas cadeias (5, 22).

Características dos filmes de Nylon

A aplicação da poliamida em embalagem tem se expandido bastante como podemos verificar no nosso dia-a-dia. Para atender as necessidades de qualidade, fácil manuseio, durabilidade da embalagem e principalmente manter as qualidades do produto através de barreira aos gases e agentes externos, a poliamida tem inúmeras vantagens a oferecer.

A poliamida é freqüentemente usada como filmes em embalagens flexíveis devido as suas:

- Propriedades mecânicas;
- Propriedades de barreira (oxigênio, aroma);
- Propriedades óticas (transparência, brilho);
- Resistência térmica (ponto de fusão elevado) e química (inerte à maioria das substâncias);
- Termoformagem.

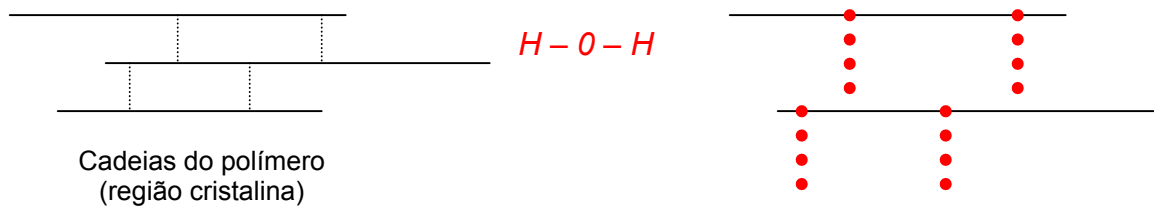
Estas propriedades não são obtidas utilizando-se apenas materiais como polietileno, por isso, a contribuição da poliamida na estrutura de um filme destinado ao acondicionamento de produtos alimentícios é extremamente valiosa.

Segundo alguns autores, as propriedades do filme são afetadas por fatores como (20, 40):

- Tipo da resina:
 - Peso molecular
 - Aditivos
- Condições do processamento:
 - Taxa de resfriamento
 - Estiramento
- Construção da estrutura do filme:
 - Espessura das camadas
 - Posição da camada em estruturas multicamadas
- Meio ambiente:
 - Temperatura
 - Umidade

Influência da absorção de água nas propriedades do filme de nylon

As moléculas de água entram facilmente entre as cadeias de poliamida e atacam as ligações intermoleculares, enfraquecendo-as e aumentando a mobilidade das cadeias (2) A água é um plastificante natural da poliamida (20



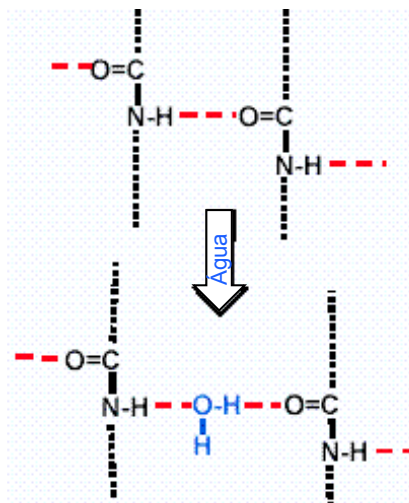


Figura 3: Esquema da penetração das moléculas de água entre as cadeias da poliamida.

Normalmente, a transição vítrea da PA é aproximadamente 55°C , no entanto, esta temperatura pode ser alterada pelo meio ambiente. Água no ar ambiente tem um grande efeito sobre a taxa de relaxação da PA, como resultado, a T_g poderia facilmente diminuir abaixo da temperatura ambiente. Por exemplo, para 50 % de umidade relativa, a T_g da PA cai de 55°C para aproximadamente 15°C (22).

Um estado sólido pós-cristalização ocorre nas regiões amorfas da PA e resulta em 1 – 2 % de encolhimento dentro de 7 dias após a extrusão. Entretanto, condições forçadas de umidade (submersão em água) abaixam a T_g da PA, estimulando a taxa de relaxação molecular. Usando elevadas temperaturas da água compensam as tensões adquiridas pelo filme na extrusão e proporcionam a PA a alcançar seu estado de relaxação termodinâmica on-line. Posicionando a temperatura da água para menos de 80°C deve ser adequado para a PA6, no entanto, uma temperatura mais alta deve ser requerida para copoliamida 6/66. , devido ao fato dela ter mais regiões amorfas que a PA6. Claramente menores temperaturas trabalham melhor, mas deve requerer um maior tempo de residência. Utilizando água aquecida em contato com o filme é o mais efetivo caminho para transferir calor e deverá ser mais uniforme e consistente (22).

As condições de umidade afetam a taxa de permeabilidade ao oxigênio de materiais hidrofílicos como o *nylon*, o EVOH e o celofane. A água absorvida pelo polímero age como um plastificante, associa-se às cadeias do polímero dando mobilidade e permitindo uma maior difusão do oxigênio no polímero. No entanto a permeabilidade de oxigênio é uma função da quantidade de água absorvida, como mostra a Figura 4. Para valores de Umidade relativa até 70%, a Poliamida 6 continua apresentando-se como boa barreira ao oxigênio.

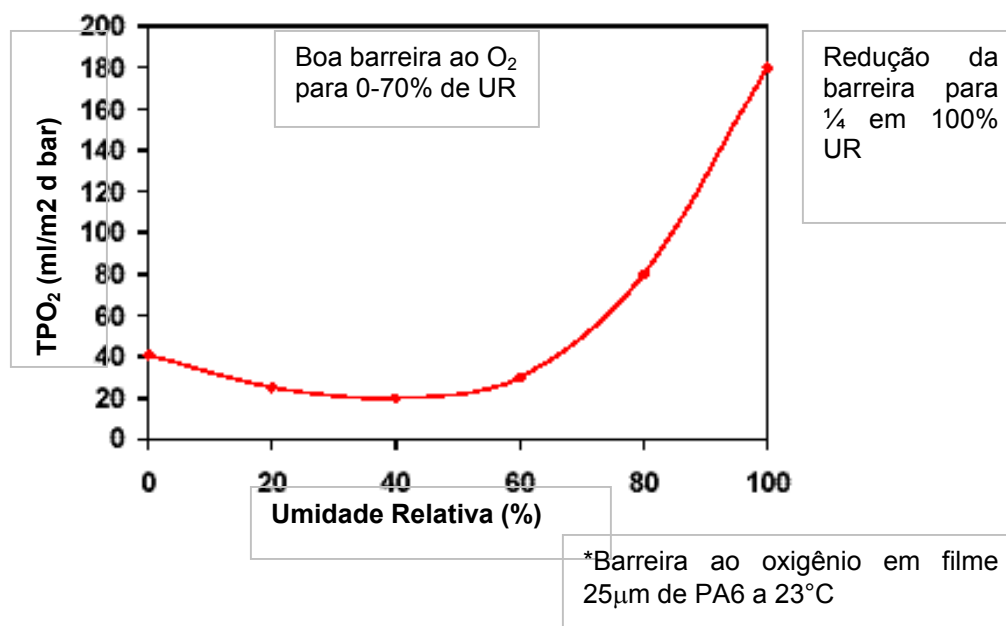


Figura 4: Efeito da Umidade relativa ambiente sobre a permeabilidade ao oxigênio em um filme monocamada de PA (2).

O efeito da redução das propriedades de barreira em polímeros hidrofílicos, normalmente é acompanhado pela diminuição da T_g . Esta redução na temperatura de transição vítrea frequentemente causa um colapso nas propriedades mecânicas do material (26) implicando em uma diminuição da resistência à perfuração e do módulo de elasticidade. Maior maciez, porém menor resistência.

3.3 Processo de Produção das Embalagens

Extrusão é um processo de transformação de termoplásticos (40). O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura (7).

As resinas que constituem a embalagem em estudo são recebidas na forma de grânulos sólidos e transformadas em filme pela passagem deste material em uma extrusora.

O polímero, na forma de grãos ou em pó, é alimentado através da caçamba ou funil para a carcaça ou barril que estão aquecidos, onde o material é fundido e bombeado para dentro da matriz pelo movimento de rotação de um parafuso ou rosca sem fim. A extrusora é mais que uma bomba, pois ela proporciona energia térmica necessária para fundir o polímero por cisalhamento, além de ser responsável pela mistura e homogeneização do material fundido. Este processo é empregado não apenas na fabricação de filmes como também na cobertura de fios elétricos, na fiação de fibras, na produção de chapas, tubos, “*parisons*” para garrafas, entre outros (40).

O cilindro e a rosca são construídos em aço especial de alta resistência física à ação da força de cisalhamento e temperatura impostas pelo aquecimento da parede do cilindro e alta resistência química à abrasão do polímero, *masterbatches*, cargas e aditivos.

O aquecimento da extrusora é conseguido, na grande maioria dos processos por resistências elétricas e o controle da temperatura por termopares ou termoelementos, ao longo do cilindro, que monitoram o acionamento das resistências (40).

A rosca ou parafuso que transporta o material é constituído fundamentalmente por três zona:

- 1) Alimentação, geralmente constituída de canais profundos; o material nesta região não estará totalmente fundido.

- 2) Compressão, transição ou plastificação: onde ocorre a maior parte da fusão do polímero; a menor profundidade dos canais provoca o cisalhamento da resina.
- 3) Dosagem, dosificação ou bombeamento: possui canais rasos para homogeneizar e transportar o material fundido com pressão e vazão uniforme para a matriz.

Na seção dianteira do cilindro é instalada uma placa perfurada que sustenta um conjunto de telas de aço, objetivando filtrar ou impedir a passagem de contaminantes da resina para a matriz e ao mesmo tempo criar uma contrapressão no fluxo de material fundido melhorando a plastificação e homogeneização da massa de polímero (40).

Depois de passar pelas telas a massa do fundido atravessa a matriz, solidificando ao passar por uma fenda, que são lábios circulares concêntricos que forma o balão. Ar é soprado para dentro do balão para, juntamente com os rolos puxadores, manter a pressão interna e o diâmetro que definem a espessura do filme. Nestes rolos puxadores, o filme recebe o tratamento corona, que consiste em uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0 KHz ou maior, e alta voltagem sobre o filme. Esta descarga produz ozônio, e óxidos de nitrogênio, oxidantes fortes com odor bem característico, que contatando com a superfície do filme torna-a polarizada, pela formação de radicais orgânicos chamados carbonila e carboxila, bastantes compatíveis com as tintas de impressão e adesivos (40).

Em bobinas, os filme são deixados em um depósito por no mínimo 5 dias até serem impressos e finalmente cortados e selados, dando forma à embalagem. Este tempo em que as bobinas aguardam o acabamento é necessário, principalmente neste tipo de material, para se obter a cura do filme, ou seja, a acomodação dimensional e o alívio das tensões adquiridas durante a fusão, resfriamento e estiramento no processo de extrusão.

Finalmente, as bobinas passam pela fase de acabamento onde são cortadas e seladas nas dimensões projetadas para a embalagem.

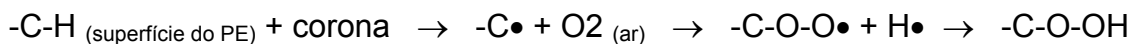
3.3.1 Tratamento Corona - Influência nas Propriedades do Filme

Os sistemas de tratamentos de superfície foram desenvolvidos para modificar sua composição química, morfologia cristalina e a topologia da superfície, com a intenção de aumentar sua tensão superficial, eliminando a baixa coesão da superfície ao se realizar os processos de impressão, laminação e *coating* (6).

O polietileno não apresenta a molhabilidade que necessita o solvente presente na tinta, produzindo filmes com baixa qualidade de impressão. Tintas e adesivos não aderem ao polietileno porque este é derivado de hidrocarbonetos puros e não possui grupos polares em sua estrutura (6).

O fornecimento de energia através da descarga corona consiste de uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0 Khz ou maior, que provoca a quebra de cadeia da superfície do PE com a retirada de átomos de H e formação de radicais livres na superfície. Ao mesmo tempo em que as moléculas de oxigênio do ar são ativadas pela energia do corona, e oxigênio elementar (O), moléculas de oxigênio ativas (O_2^*) e ozônio, e óxidos de nitrogênio, oxidantes fortes, com odor bem característico, são produzidos. Depois de um curto período de tempo, essas espécies altamente ativas reagem com a superfície do polímero para formar uma superfície oxidada estável (41). Finalmente, as reações de quebra e oxidação das cadeias do polímero promovem a formação de uma camada na superfície constituída de macromoléculas com muitos grupos carbonila e etileno, tornando-a polarizada e compatível com as tintas de impressão e adesivos (39).

Uma das reações sugeridas para a oxidação que acontece na superfície do polietileno (39):



Esta oxidação da superfície dos filmes de PE também foi observada em filmes de PP e PET tratados por corona. BRIGGS *et al* 1980 observaram através de XPS de filmes de PET tratados por corona, a presença de grupos fenólicos e ácidos carboxílicos. OWENS (1975) observou que o tratamento corona em ar de

polietileno (PE) na forma de folhas ocasiona a formação de grupos cetona ($C=O$) na cadeia do filme.

Segundo ROMAN (1997), “deveremos impor ao filme uma condição de degradação, caso contrário ele não estará preparado para ser impresso”.

Um exato ajuste do nível de tratamento é importante, pois se este exceder a faixa desejada, pode prejudicar áreas de soldagem e, se escasso, a superfície não estará apta para a “ancoragem” da tinta apresentando falhas de impressão (44).

Juntamente com a formação das ligações cruzadas e dos demais grupos funcionais ocorre uma mudança de rugosidade, a qual causa uma certa aspereza superficial, no entanto sem alterar as propriedades do de volume dos materiais (44). Esta microrugosidade se altera em função do tempo, temperatura de exposição e espessura do filme. O aumento da aspereza superficial do filme facilita a penetração e ancoragem das tintas de impressão (6).

3.4 Interação Produto – Embalagem

HOTCHKISS (1997) define as interações produto-embalagem como uma inter-relação entre produto, embalagem e o meio que os cercam, a qual produz efeitos sobre o produto e/ou sobre a embalagem. Esta interação nada mais é que a transferência de componentes entre o meio, produto e embalagem.

Os processos de transferência de massa em sistemas de embalagem normalmente referem-se aos fenômenos de permeação, migração e absorção. A permeação é resultado de dois mecanismos básicos: difusão de moléculas através da parede do filme, e absorção/dessorção para o meio interno/externo. Migração é a liberação de componentes da embalagem para o produto embalado. A migração de componentes do polímero (por exemplo, monômeros, tintas, aditivos e solventes) para o alimento, foi o primeiro tipo de interação estudada devido aos efeitos sobre a saúde humana. Mais tarde, a absorção, ou *scalping*, de componentes originalmente contidos no produto pelo material da embalagem

passou a chamar a atenção. Estes componentes do produto, quando absorvidos pela embalagem podem causar perda de aroma, ou de barreira, alteração nas propriedades mecânicas, resultando em uma redução da qualidade do produto embalado (46).

Quando moléculas de penetrante são adsorvidas pelo polímero, difundem-se randomicamente, passando de um espaço vazio para outro, formado entre as cadeias do polímero, movidas por sua própria energia cinética. A mobilidade destes penetrantes depende dos espaços vazios ou poros que o material possui. Estes espaços são formados quando grandes segmentos da cadeia dos polímeros deslizam um sobre o outro devido à própria agitação térmica. A absorção envolve estes dois passos, adsorção e difusão, enquanto a permeação envolve os três, onde o permeante atravessa a parede do filme (11).

A permeação de gases e líquidos através do filme é controlada pela solubilização e difusão no material. No entanto há diferenças entre o transporte de líquidos e gases no polímero, isto porque a afinidade entre líquidos e polímeros é muito maior que entre gases e polímeros. Além disso, uma mistura de gases permeia o polímero de maneira quase independente, enquanto uma mistura de líquidos será influenciada por interações termodinâmicas (tais como solubilidade e polaridade) (11). Quando o processo de permeação envolve penetrantes orgânicos altamente interativos como aroma, *flavour* ou solventes, o processo de difusão é muito mais complexo que a difusão de gases simples, e o coeficiente de difusão pode variar com a concentração e o tempo. Quando um penetrante orgânico é absorvido por um polímero semicristalino, a taxa de sorção é controlada pela difusão e uma lenta relaxação do polímero (12). Na extensão em que isso ocorre, há mudanças nas propriedades dos polímeros resultantes da interação produto-embalagem que podem ser sumarizados pelos princípios gerais que envolvem a difusão – relaxação.

A água absorvida tem um efeito similar sobre a permeabilidade de alguns polímeros higroscópicos tais como EVOH e a maioria das poliamidas. Acredita-se que as moléculas de água, absorvidas em altos teores de umidade relativa combinam-se com os grupos hidroxila da matriz polimérica e enfraquecem as

pontes de hidrogênio já existentes entre as cadeias do polímero. Como resultado a distancia inter-cadeias aumentam, e com isso, aumenta o volume livre, facilitando a difusão do oxigênio e talvez outros gases também. A presença de água na matriz de polímeros higroscópicos não apenas influencia na maneira como o permeante é absorvido e difunde-se, mas também determina uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero devido ao efeito plastificante da água. Nestes polímeros, quando a T_g cai para abaixo da temperatura ambiente, um aumento da permeabilidade ao oxigênio é esperada (11,47)

É possível associar a permeabilidade maior em polímero praticamente seco, seguida da estabilização no polímero com elevada taxa de água absorvida, a competição entre as moléculas de água e oxigênio pela ocupação dos espaços vazios da matriz amorfa do polímero. A água interage mais fortemente com a PA do que o O_2 . Com isso as moléculas de água passam a ocupar os espaços que antes (polímero seco) eram ocupadas pelas moléculas de O_2 permitindo sua passagem (15).

3.4.1 Fatores que Afetam a Absorção de Componentes do Produto pelo Material da Embalagem

Para entender a relação entre os componentes do *flavour* do produto e o material da embalagem é necessário conhecer a estrutura física e química de ambos, componentes do *flavour* e o polímero da embalagem.

a) Propriedades do Polímero

As propriedades do material plástico que compõem a embalagem são os principais parâmetros que controlam a quantidade de componente do produto absorvido. As propriedades do polímero resultam de sua natureza química, morfologia, formulação, processamento e até estocagem e condições de uso.

Temperatura de transição vítrea (T_g)

Volume livre

Cristalinidade

b) Propriedades do flavour

Concentração
Polaridade
Tamanho e estrutura molecular
Presença de co-permeantes

c) Propriedades Externas

Tipo de produto embalado
Temperatura
Umidade relativa

3.4.2 Efeitos da Absorção dos Componentes do Flavour do Produto sobre a Permeabilidade da Embalagem

A vida-de-prateleira de um produto ou bebida acondicionada em embalagens plásticas depende de muitos fatores, mas um dos mais importantes é a taxa à qual oxigênio do ar entra no pacote. Para alguns alimentos, a tolerância de oxigênio é alta como, molhos para salada, bebidas com alto teor de álcool. Para outros, a tolerância de oxigênio é muito baixa, como cerveja, produtos cárneos, café, comida para crianças, entre outros. Pouca informação está disponível em literatura sobre a influência de compostos do produto absorvidos sobre a permeabilidade do oxigênio nos materiais de embalagem.

O aumento da permeabilidade ao oxigênio de polímeros indica que a absorção de componentes do produto pode ser responsável por mudanças estruturais no material.

A absorção de componentes do *flavour* do produto pela embalagem, uma das principais interações entre produto e embalagem, significa que compostos do aroma do produto migram para dentro do filme da embalagem. Esta interação deve afetar as propriedades mecânicas do polímero (21, 31), como resistência à tração, resistência à perfuração, força de selagem, permeabilidade, ou ainda, causar delaminação em estruturas laminadas (17, 35, 36).

A qualidade sensorial dos alimentos embalados também pode ser afetada pela absorção. Várias investigações têm mostrado que quantidades consideráveis de compostos do aroma podem ser absorvidas pelo material de embalagens plásticas, o qual causa a perda da intensidade do odor ou um desequilíbrio das características do *flavour* (3, 27, 28, 34, 38), como no caso em que apenas alguns componentes de uma mistura de aroma complexa são absorvidos.

Quando a permeabilidade ao oxigênio é aumentada devido à interação dos componentes do produto com embalagem o principal efeito está sobre a diminuição do tempo de vida útil do alimento, em função de reações oxidativas diretas (pigmentos, rancidez de gorduras, oxidação de vitaminas) e microbiológicas. Com isso o produto embalado estará impróprio para consumo em menos tempo.

4

METODOLOGIA

A elaboração da dissertação de mestrado através deste projeto foi baseada nas seguintes etapas de desenvolvimento:

No Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, e no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina foi realizada a primeira etapa que consiste no desenvolvimento do conhecimento específico, captação de referências bibliográficas e elaboração de um plano de trabalho junto aos professores orientadores.

Nas Empresas Perdigão Agroindustrial S/A e Videplast Indústria de Embalagens Ltda, foi desenvolvida a pesquisa experimental sobre tema proposto. Para isto, foram realizadas análises de caracterização do material da embalagem e de suas propriedades (em parte na Universidade Federal de Santa Catarina), estudo dos processos de fabricação do produto cárneo e da embalagem, identificação de variáveis relacionadas ao desempenho da embalagem.

4.1 Metodologia de Desenvolvimento das Atividades

Para contemplar todas as causas de perda de vácuo nas embalagens multicamadas de *nylon* e polietileno para lingüiças do tipo curada, cozida e defumada, o trabalho foi dividido em duas linhas de pesquisa:

1º - Perda de vácuo na Revisão 24 horas (com furos):

Relacionada às propriedades físico-mecânicas do filme e das matérias-primas que o compõe, às causas operacionais e de processamento do produto.

Para avaliar estas causas, foram realizados:

- Diagnóstico das Empresas
- Revisões 24 horas, teste borracheiro, mapeamento de furos;
- Caracterização da embalagem atual;
- Estudo de alternativas para a embalagem atual e processos (ensaio mecânicos: resistência à perfuração, resistência à tração, coeficiente de atrito, módulo secante).

2º – Perda de vácuo durante o shelf-life (sem furos):

Relacionada com a interação produto-embalagem. Para avaliar os efeitos desta interação, foram realizados:

- Teste de *Shelf-life* do produto (análise microbiológica, sensorial e físico-química)
- Caracterização do filme da embalagem em contato com o produto e de suas propriedades (FTIR, MEV, DSC, TGA, TPO₂)
- Estudo dos fatores que afetam as propriedades da embalagem pela interação produto embalagem (umidade, absorção de componentes do produto).

4.2 Revisão 24 horas

O sistema de Revisão 24 horas foi adotado para evitar que as embalagens que tiveram problema de perda vácuo decorrente do processo de envase cheguem ao consumidor. Toda a produção fica estocada em câmaras de resfriamento e é revisada em 24 horas depois do produto embalado e

encaixotado. Os pacotes que apresentarem problemas são separados e as causas são avaliadas segundo o procedimento:

1°- avaliação da integridade da selagem, verifica-se visualmente faixa de selagem do pacote.

2°- avaliação do corpo da embalagem para os pacotes sem defeitos de selagem. Quando não se detecta visualmente qual o tipo de furo que causou a perda do vácuo, faz-se o “teste de borracheiro”.

4.2.1 Teste de Borracheiro

É um teste simples e prático adotado pelas fábricas para verificar a integridade da embalagem. Com ele pode-se avaliar a causa e o tipo de furo em embalagens que apresentam perda de vácuo. O teste consiste em inflar completamente o pacote contendo o produto, através de um bico de ar comprimido, e mergulhá-lo em um tanque com água, tapando o orifício feito pela agulha do ar comprimido. No local onde se encontra o furo que causou a perda de vácuo haverá vazamento de ar em forma de bolhas. Depois de localizado, verifica-se a causa (selo, ponta da tripa em que é embutida a massa cárnea, causa externa, microfuro, etc). Ao final de cada revisão diária, o número de embalagens perdidas e, as causas apontadas, são contabilizadas e relatadas mensalmente como “Índice de perdas” em relação à quantidade produzida (%).

Este teste foi batizado desta forma, pois é semelhante à avaliação feita em borracharias para localizar furos em câmaras de pneus.

4.2.2 MAPEAMENTO DE FUROS

Com o objetivo de mapear as regiões da embalagem com maior incidência de furos, relacionando às possíveis causas, surgiu um estudo do “Mapeamento de furos”. Este teste, realizado nas Unidades Produtoras A, B, C e D, teve como resultado adicional, informações acerca da influência do tratamento corona no

desempenho da embalagem durante o processo de envase do produto e encaixotamento.

Foram enviadas folhas de papel tamanho A4 impressas com o logotipo do produto, passo de fotocélula e a faixa da selagem, imitando o mais próximo possível a imagem da embalagem (denominados “Mapas”). O procedimento para realização do teste baseia-se na Revisão 24 horas.

As causas da perda de vácuo, identificadas na revisão através do teste borracheiro e da avaliação da selagem são fielmente reproduzidas na “folha mapa”, segundo a legenda:

- O** = Furo causa externa;
- X** = Furo pelo produto / Tripa / Selo;
- = Microfuro;
- \ = Corte com lâmina
- || = Prega na solda (fornecedor ou fábrica)
- |·| = Resíduo na solda
- * = Furo tipo “pé de galinha”

Utiliza-se uma folha mapa por dia de produção, anotando o volume produzido e o número total de perdas.

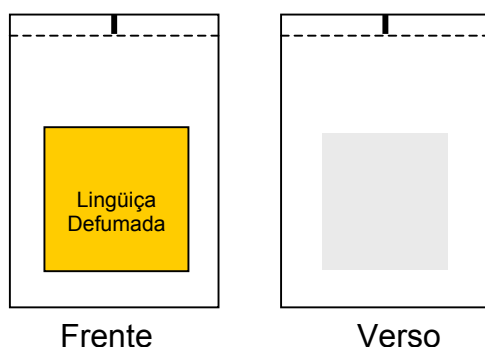


Figura 5: Folha mapa utilizada para teste de mapeamento de furos.

Os furos localizados na parte de trás da embalagem (filme do verso) devem ser marcados no verso da folha mapa, no exato local onde ocorreram. É importante informar se a forma de envase do produto, colocação na esteira e encaixotamento é com a face impressa voltada para cima, para baixo ou aleatória.

4.3 Ensaaios Mecânicos nos Filmes da Embalagem Atual e Propostas

4.3.1 Resistência à Perfuração

A resistência à perfuração é função dos materiais presentes na estrutura, da espessura de cada um deles, da presença e grau de orientação, do módulo de elasticidade, da taxa de penetração (velocidade de ensaio), dentre outros.

Os ensaios de resistência à perfuração foram feitos em um Dinamômetro Universal de Ensaio, marca INSTRON - Série 5565, com câmara de climatização para medidas em baixas ou altas temperaturas, conforme método descrito pela Norma ASTM F 1306-90, 2001.

Foram avaliados os dois sentidos de perfuração: externo para interno, interno para externo; utilizando uma célula de carga de 100N, com velocidade de perfuração de 25 mm/min. O programa MERLIN associado ao dinamômetro compila os dados e os fornece em uma tabela e um gráfico de extensão (mm) X força ou carga aplicada (N) dos pontos que constam nas tabelas.

4.3.2 Resistência Mecânica à Tração

As propriedades de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração. A resistência à tração é a relação entre a força medida pela área transversal inicial do corpo-de-prova.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados no Dinamômetro Universal de Ensaio, INSTRON - Série 5565, conforme método descrito pela Norma ASTM D 882-00, 2001.

Foram avaliados os dois sentidos de orientação do filme: direção de máquina e direção transversal; utilizando uma célula de carga de 100N, velocidade de tração de 500 mm/min e 5 corpos de prova para cada ensaio. O programa MERLIN associado ao dinamômetro compila os dados e os fornece em um gráfico de extensão (mm) X força ou carga aplicada (N) e uma tabela com os respectivos pontos.

4.3.3 Módulo Secante

O módulo secante expressa a relação entre tensão de tração e a deformação em um ponto específico de alongamento, localizado bem antes do ponto de escoamento, quando é impossível determinar exatamente a região elástica da curva tensão de tração versus deformação. É expresso em MPa ou N/m². O módulo secante é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material.

Os ensaios foram realizados conforme o método descrito na Norma ASTM D 882-00, 2001, no Dinamômetro Universal INSTRON – Série 5565, com câmara de climatização; utilizou-se célula de carga de 100N e velocidade 25 mm/min entre garras. O programa MERLIN associado ao dinamômetro fornece o resultado dos 5 corpos de prova utilizados para cada ensaio através de um gráfico de extensão (mm) X força ou carga aplicada (N) e uma tabela com os valores correspondentes a cada ponto.

4.3.4 Medida do Coeficiente de Atrito

O atrito é uma medida da dificuldade ou resistência relativa ao deslizamento entre duas superfícies. A força de atrito tem direção paralela às superfícies e sentido contrário ao do movimento e é avaliada pela determinação do coeficiente de atrito - COF, que é a relação entre a força de atrito e a força perpendicular que atua entre as duas superfícies de contato, normal a força de gravidade.

Esta análise do COF emprega o método do bloco plano, conforme a norma ASTM D 1894-01, 2001. Utiliza-se um bloco metálico de peso conhecido revestido com o material a ser avaliado, que se movimenta com velocidade constante sobre um plano, também revestido com o filme a ser analisado. Os ensaios foram realizados em um equipamento DSM, com velocidade de 150 +/- 30 mm/min.

Os corpos de prova com 250 X 130 mm fixados no plano e 160 X 63 mm envolvendo o bloco metálico, foram analisadas face externa com face externa. O resultado obtido para o coeficiente de atrito da superfície do filme é adimensional, lido em um mostrador digital e anotado simultaneamente ao evento.

4.4 Caracterização da Embalagem Durante o Shelf-Life do Produto

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para observar mudanças morfológicas de materiais poliméricos.

Nesse trabalho foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo PHILIPS XL 30. O procedimento de preparação das amostras consiste em prendê-las em uma porta-amostra de alumínio, com as devidas identificações, deposita-se uma fina camada de ouro num metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM fabricado pela ISI (*International Scientific Instruments*).

As superfícies dos filmes com e sem tratamento corona foram analisadas por MEV para identificar possíveis mudanças topográficas e morfológicas no filme causadas por este tratamento. Além disso, o perfil do filme da embalagem em contato com o produto também foi analisado para observar as possíveis alterações provocadas pela interação produto-embalagem.

4.4.2 Análises Térmicas (DSC e TGA)

As propriedades térmicas do filme multicamada *nylon*-poli usado nas embalagens para produtos cárneos curados cozidos foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).

Os termogramas de DSC foram obtidos utilizando uma massa média de 6,00 mg de cada amostra, suportada em uma cápsula de alumínio (“panelinha”). Para que todas as amostras tenham a mesma história térmica, aplica-se uma primeira varredura partindo da temperatura ambiente até 250°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, seguido de um resfriamento até -50°C. As temperaturas de fusão, transição vítrea e cristalização foram obtidas na 2ª corrida, conduzida na faixa de temperatura de -50°C a 250°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão volumétrica de 50ml/min. As entalpias, ou calor de fusão por grama do material, foram

calculadas na 2ª corrida de aquecimento, através da integração da área do pico de fusão calculada pelo *Software TGA Analises*, acoplado ao aparelho de DSC.

A análise termogravimétrica (TGA) nos fornece as curvas da perda de massa em função do aquecimento da amostra. A partir desta análise, a perda de massa associada a dessorção da água, volatilização de compostos (em quantidade suficiente para serem detectados) e o processo de degradação do polímero podem ser monitorados como função da temperatura.

Para obtenção dos termogramas de TGA foram utilizadas 6,00 a 12,00 mg de amostra colocadas em cápsulas de platina. As medidas geradas para construção da curva iniciaram a temperatura ambiente com aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 750°C.

4.4.3 Análise do Espectro de Infra - Vermelho (FTIR)

As mudanças na composição química da superfície e no volume dos filmes multicamadas de PE e PA usados na embalagem em estudo, devido à interação provocada pelo contato com o produto embalado ou pelo tratamento corona aplicado na superfície, foram caracterizadas através de espectros FTIR.

Para a análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizado o equipamento *Perkin Elmer* Modelo 16 PC. As amostras dos filmes foram limpas com água, depois de secas foram colocadas no suporte do equipamento para análise por reflectância.

4.4.4 Medida da Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO₂)

A taxa de permeabilidade ao oxigênio é definida pela norma ASTM D3985-95 (2001) como a quantidade de oxigênio que passa através de uma unidade de área, paralelamente a superfície de um filme por unidade de tempo, sob condições de temperatura, umidade relativa e gradiente de pressão parcial de oxigênio.

As taxas de permeabilidade ao oxigênio foram determinadas por método caulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM F 1927 (*Standard*

test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector), em equipamento OXTRAN modelo 2/20, da MOCON, *Modern Company Inc.*, operando com oxigênio puro como gás permeante e sob condições de temperatura e umidade relativa específicas para o ensaio. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 50 cm². Os resultados obtidos foram corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio. Não foi feito condicionamento prévio dos corpos-de-prova.

A simulação de flexão, também chamada *flex-cracking*, foi realizada em equipamento Gelbo Flex Tester, modelo 5000, segundo a norma ASTM F 392-93. O filme de embalagem, depois de estocado por dois meses na temperatura de 12°C a úmido, foi submetido a 20 ciclos de flexão, com uma distância entre as faces do equipamento de 180 mm, movimentação de 440° e 45 cpm. Depois do ensaio de flexão, a medida de permeabilidade foi feita nas condições de 17°C e 53 % de UR.

4.5 Análise do Produto Durante o Shelf-Life

4.5.1 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

A análise dos parâmetros físico-químicos do produto foi realizada por métodos instrumentais, conforme os métodos descritos abaixo:

- a) Umidade: forno microondas especial com temperatura e tempo controlados.
- b) Lipídios: A porcentagem de lipídios foi medida em um aparelho *Eagle Lab's*, onde a gordura é extraída em sistema fechado com solvente diclorometano.
- c) Resíduos Minerais Fixos: incineração da amostra em uma mufla por 10 minutos, utilizando como material para tara, um papel formado por fibras de vidro, que não altera seu peso com a incineração e umidade relativa do ar.
- d) Proteína: é determinada em aparelho LECO modelo FP-2000, utiliza-se 4 gramas de amostra que são queimadas em oxigênio puro no forno de

resistência, os gases de combustão são armazenados num *ballast* de 4,5 litros e uma alíquota de 10 cm³ é retirada. Dentro de *scrubbers* todo o Nitrogênio é reduzido em N₂. O Nitrogênio é detectado por uma célula de termo condutividade. Cada análise dura aproximadamente 4 minutos.

- e) Análise de pH: Realizada em aparelho Miconal B 474, conforme metodologia do Ministério da Agricultura. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: II métodos físicos e químicos. Brasília, 1981. Cap.1, p.2.
- f) Análise de nitrito: Realizada em espectrofotômetro UV- VIS, Shimadzu, conforme metodologia do Ministério da Agricultura. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: II métodos físicos e químicos. Brasília, 1981.
- g) Análise de Cloreto de Sódio: Método mercurométrico, conforme metodologia do Ministério da Agricultura. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: II métodos físicos e químicos Brasília, 1981.

4.5.2 CROMATOGRAFIA DO ÓLEO VEGETAL

As análises da composição de Ácidos Graxos saturados e insaturados foram realizadas por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo gasoso HP, modelo GC6890, com detector de ionização de chama, coluna capilar HP INNOW *ax Part Number* 1909 IN-133 com 30 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. O forno é programado para uma rampa de aquecimento de 100°C a 250°C durante 17,5 minutos, onde a amostra é inserida por um injetor automático com fluxo de hidrogênio de 30 ml/min. A obtenção dos ésteres metílicos foi efetuada de acordo com o método usado (14). Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção através de padrões de ésteres metílicos puros marca Sigma, e quantificados por % das áreas.

4.5.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DO PRODUTO

A análise microbiológica do produto realizada no Laboratório de Microbiologia da Perdigão – Unidade Industrial de Videira-SC, segue as metodologias padrões utilizadas internacionalmente:

FDA – *Bacteriological Analytical manual On Line – January 2001.*

ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos – Métodos de análises microbiologia, Manual Técnico N° 14, Campinas, 1995.

APHA – *Compendium of Methods for the microbiological Examination of Foods* – Segunda Edição, 1984.

LANARA – Métodos Analíticos Oficiais para controle de produtos de Origem Animal e seus Ingredientes. Brasília-DF, 1981.

ICMSF – Microorganismos de Los alimentos 1 – Técnicas de Análisis Microbiológico – Vol 1.

Entre outros procedimentos específicos.

4.5.4 AVALIAÇÃO SENSORIAL DO PRODUTO

A avaliação sensorial do produto foi realizada pela equipe de funcionários treinados e qualificados para este tipo de análise. Foram observados os parâmetros visuais (cor interna e externa, presença de mela e esverdeamento, calibre), odor e sabor da lingüiça do teste, comparando-se à lingüiça produzida no dia da avaliação. Registraram-se os relatos dos degustadores.

5

RESULTADOS

5.1 Perda de Vácuo - REVISÃO 24 HORAS

Na primeira etapa do trabalho, foi estudada a perda de vácuo nas embalagens dos produtos cárneos tipo Lingüiça Curada Cozida e Defumada relacionada às propriedades mecânicas do filme e a não resistência às condições do processo de envase do produto. O número de embalagens perdidas no processo de envase é contabilizado diariamente pelo sistema de Revisão 24 horas. Nesta etapa foram diagnosticados os fatores que afetam a integridade do filme causando a perda de vácuo e, as necessidades da embalagem e do processo. Partindo dos índices de perda de embalagens, contabilizado diariamente pelas Unidades Produtoras, fez-se um acompanhamento dos processos atuais de envase e produção do produto com o objetivo de diagnosticar possíveis causas do problema. Com base neste diagnóstico foram sugeridas alterações nas propriedades da embalagem e/ou no processo de fabricação a fim de melhorar o desempenho da embalagem durante o processo de envase, relacionadas aos fatores diagnosticados.

Para identificar as causas de perdas de embalagem apontadas pela Revisão 24 horas, é necessário o estudo do processo de envase e produção da lingüiça, para diagnosticar a atual situação.

5.1.1 Diagnóstico da Empresa PERDIGÃO AGROINDUSTRIAL S/A

A primeira etapa do trabalho realizado nas Empresas foi o diagnóstico dos sistemas de produção e avaliação da qualidade da embalagem, praticados pelas fábricas, identificando os diversos fatores que envolvem o problema de perda de vácuo nas embalagens.

Partindo dos dados coletados pelo Comitê *Nylon-Poli* instituído na Perdigão desde agosto de 2000, resumidos nas Planilhas de Perdas, fez-se um acompanhamento da produção e envase do produto em estudo nas Unidades Industriais, com o objetivo de padronizar os métodos de avaliação sugeridos pelo Comitê e pelas próprias fábricas.

O estudo feito neste trabalho mostra que, as causas de perda de embalagens têm sua origem em diversos elementos, tanto da produção da lingüiça, da embalagem, ou mesmo de fatores externos, como o clima. Em resumo, podem ser divididas em:

- Estrutura da linha (esteiras, seladoras, espaço físico);
- Operacional (manuseio, procedimentos, padrões de fabricação);
- Material que compõe a embalagem (características, propriedades mecânicas);
- Fatores inertes ao processo (volume de produção, condições ambientes)

Nas páginas que seguem, é apresentado um comparativo dos resultados obtidos no acompanhamento da Revisão 24 horas e algumas particularidades das Unidades Industriais A, B, C e D que podem justificar os índices de perdas de embalagem registrados. Estes índices foram detalhados conforme a classificação adotada pelo Comitê, para determinar as causas de furos.

5.1.1.5 Comparativo entre as Unidades Produtoras

Tabela 1: Índices de perdas comparativos para todas as Unidades

Unidade (LCP)	Falha Solda Fornecedor	Falha Solda Perdigão	Prega Solda	Resíduo Solda	Má Extração Vácuo	Furo Causa Externa	Furo Causa Produto	Furo Causa Selo	Microfuro	Pé de Galinha	Falha Operacional	Total (%)
A	0,04	0,21	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47			0,83
B	0,03	0,11	0,52	0,00	0,19	0,54	0,88	0,44	0,00			2,70
C	0,27	0,17	0,46	0,05	0,20	0,48	0,04	0,24	0,20			2,12
D	0,15	0,18	0,38	0,19	0,35	0,43	0,23	0,38	0,69	0,81	0,10	2,69
Média	0,09	0,15	0,35	0,04	0,13	0,28	0,19	0,18	0,61	0,81	0,10	1,97

5.1.1.1 UNIDADE A - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas

- As condições ambientes na linha e onde ficam armazenadas as embalagens são favoráveis para as propriedades dos materiais:
 - Temperatura: 20 – 25°C
 - Umidade: 57 – 65 % UR
- As pontas das tripas que ficaram salientes e ressecadas pelo processo de cozimento e defumação são retiradas na pesagem;
- Na revisão 24 horas, os pacotes que apresentam falhas na selagem são reaproveitados e não entram no índice de embalagens perdidas;
- No inverno, as embalagens encontram-se mais rígidas (secas), o produto normalmente fica mais tempo nas estufas, ressecando ainda mais a tripa. Estes fatores associados agravam o problema de furos na embalagem;
- A Unidade considera o “microfuro” como um furo muito pequeno detectado apenas pelo teste de borracheiro Não tem causa aparente (objeto forçado, raspagem, corte). Geralmente se localiza em dobras (“pé de galinha”) do filme, que é o enrugamento do filme quando extraído o ar na seladora;

→ Discussão sobre os índices de perdas da Unidade:

- A maior causa de perdas é “Microfuro”, seguida de “Prega na Solda” e “Falha Solda Perdigão”;
- Nos últimos 3 meses o índice ficou maior, porém as causas aumentaram proporcionalmente;
- A temperatura da sala de embalagem, mais alta em relação às outras unidades é benéfica para as propriedades do filme;
- O reaproveitamento de pacotes com falhas na selagem contribui bastante para a redução das perdas.

5.1.1.2 UNIDADE B - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas

- Condições ambientes na linha de embalagem:
Temperatura: 15 - 19°C
Umidade: 60- 70% UR
- As embalagens aparentam ficar mais rígidas na linha de embalagem do que quando expostas às condições ambientes da sala de estocagem de emblaagens (25-30°C);
- O selo plástico que acompanha o produto na estufa não é substituído. As pontas de tripa salientes são cortadas;
- No final da esteira, os pacotes já selados que serão encaixotados acumulam sobre a esteira em movimento agride as embalagens;

Discussão sobre os índices de perdas da Unidade:

- As maiores causas de perda de embalagens são atribuídas ao selo e às pontas do produto (tripa). Estes podem estar relacionados ao limitado espaço físico e contra-fluxo das linhas, que causam acúmulos de pacotes sobre a esteira em movimento e sobre as mesas;
 - Não há o item “Microfuro”, na planilha de controle de perdas da Unidade;
- As perdas da Unidade são altas, considerando-se o volume de produção.

5.1.1.3 UNIDADE C - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas

- Condições ambientes na linha de embalagem e sala de carimbação:
Temperatura: 14-15°C
Umidade: 70% UR
- As embalagens aparentam ficar mais rígidas na linha de embalagem do que quando expostas às condições ambientes da sala de estocagem de embalagens (19°C e 60% UR);
- Os pacotes com falhas de selagem são reaproveitados com a resselagem. Com isso o índice de perdas reduz consideravelmente (iniciado a partir de outubro/2002);
- O selo plástico do embutimento não é substituído. As pontas de tripa salientes são cortadas;
- Há uma diferença no índice de perdas entre os dois turnos, indicando que pode haver melhorias operacionais.

→ Discussão sobre os índices de perdas da Unidade:

- As causas de perdas de embalagens são variadas, sendo “Furo Causa Externa”, “Prega na Solda” e “Microfuro” as mais freqüentes;
- Falhas na solda (resíduo ou prega) e a má extração de vácuo são problemas operacionais e mecânicos que podem ser melhorados, diminuindo o índice.

5.1.1.4 UNIDADE D - Sala de Embalagem Lingüiças Curadas

- Condições ambientes medidas nestes dias (UR = Umidade Relativa do ar):
Linha de Produção: 10 – 15 °C e 45 – 60 % UR
Ambiente estocagem: 25 – 30 °C e 25 – 32 % UR
Elevado volume de produção;

-
- Até o momento, não são retiradas as pontas das tripas ressecadas pelo cozimento e defumação (conforme feito em outras unidades);
 - O manuseio é bastante agressivo, decorrente do grande volume de produção que exige maior agilidade dos funcionários;
 - Há uma diferença no índice de perdas entre os dois turnos, indicando que pode haver melhorias operacionais (planilha de perdas);
 - Uma única seladora contínua na linha provoca um acúmulo constante de pacotes sobre a esteira;
 - Dois processos de encaixotamento, um após a seladora e outro após a revisão 24 horas, aumentando os riscos de perda de vácuo por furos;
 - Alta velocidade da linha, a seladora opera em 4 ciclos/minuto, resulta em pouco tempo para arrumar os pacotes na fita de selagem.

→ Discussão sobre os índices de perdas da Unidade:

- As causas de perda de vácuo nas embalagens são diversas;
- Falhas na solda (pregas, resíduo) são causas operacionais e a má extração de vácuo é causa mecânica. A redução dos altos índices destes itens contribuirá bastante para a redução total das perdas;
- As baixas temperaturas da fábrica (10 – 15 °C), menor que todas as unidades (entre 17 – 25°C), tornam a embalagem mais rígida, aumentando a incidência de microfuros sobre os vincos formados no filme com a extração do ar.

5.1.1.5 Conclusões

A baixa temperatura é um fator determinante para a maior ocorrência de furos.

Atualmente a Unidade D possui o maior índice de perdas, já que a Unidade B não está mais produzindo este tipo de produto desde abril de 2003.

A Unidade de Videira possui o menor índice de perdas, no entanto, maiores cuidados com manuseio.

Podemos atribuir como causas estritamente operacionais (manuseio ou processo), totalmente inerentes à embalagem, os itens: “Falha Solda Perdigão”, “Resíduo na Solda” e “Má extração do vácuo”.

Causas como “Falha Solda Fornecedor” são unicamente relacionadas à embalagem, porém ocorre em menor intensidade. Causas como “Furo Causa Externa”, “Furo Causa Produto” e “Furo Causa Selo”, estão relacionadas às características ou propriedades da embalagem, mas também, são fortemente influenciadas pelas condições de processamento do produto e envase, que ocorrem com frequência, no entanto sua redução é responsabilidade das propriedades da embalagem bem como das condições do processo.

Portanto podemos concluir que o índice de perdas de embalagem registrado nas planilhas do Comitê tem duas origens: causas operacionais (manuseio, condições da linha e processo, volume de produção), e causas da embalagem (resistência mecânica, qualidade de selagem e materiais), além disso, as condições climáticas podem contribuir com estas causas, já que o material que compõe o filme da embalagem é influenciado pela baixa temperatura.

O “Microfuro” é um item polêmico, já que foi conceituado de maneiras diferentes em cada Unidade. Mesmo com as tentativas de padronização, a atribuição deste item tornava-se sempre uma opinião pessoal.

Alguns o consideram como um furo praticamente invisível que acompanha a embalagem desde o seu processamento, sendo responsabilidade do fornecedor. Outros, como um furo pequeno geralmente sobre uma prega do tipo “pé de galinha”, advindo da solicitação sofrida pela embalagem durante o envase do produto, seja ela devida às características do material (rigidez em baixas temperaturas), das propriedades mecânicas (abrasão e perfuração) ou devidas às condições extremas de manuseio no envase.

Deve-se fazer uma análise minuciosa das planilhas para atribuir como responsabilidade apenas da embalagem, o índice de perdas, apontado mensalmente pelas Unidades.

5.1.2 Diagnóstico da Empresa VIDEPLAST INDÚSTRIA DE EMBALAGENS LTDA

5.1.2.1 Fatores que Afetam a Qualidade do Filme

O processo de extrusão impõe à matéria-prima condições às vezes inadequadas que modificam sua original qualidade ou característica. Por isso é importante ter controle do processo e produto. O diagnóstico do processo de extrusão e confecção das embalagens nos revelou alguns fatores que podem estar relacionados com as propriedades apresentadas pelos filmes analisados. Estes fatores são:

1. Matéria prima (resinas)
 - 1.1 – Peso molecular
 - 1.2 – Aditivos
 - 1.3 – Tipo de resina

Tabela 2: Características da matéria prima e conseqüências para o filme

↑ Peso Molecular	↑ Viscosidade, resistência física, temperatura de amolecimento; ↓ Cristalinidade, densidade, rigidez, contração e deformação.
Aditivos	Modifica as características Plastificante, lubrificantes, antioxidantes, antibloqueio, estabilizadores, pigmentos, cargas, etc.
Tipo da Resina	PA 6, PA 6/66, PA amorfa, etc; PEBD, PEBDL, PE metaloceno, PEAD, etc.

2. Condições de processamento
 - 2.1 – Taxa de resfriamento
 - 2.2 – Estiramento (razão de sopro)
 - 2.3 – Tempo de cura e condições ambientes (umidade)

2.4 – Variáveis do processo: tipo de rosca, temperatura da massa, pressão do material, altura da linha de névoa, abertura dos lábios da matriz, pressão dos rolos de arraste, sistema de tratamento corona, etapa de impressão e acabamento.

Tabela 3: Fatores do processo que afetam as características do filme e as consequências

<p>↑ Taxa de resfriamento (resfriamento rápido)</p>	<p>↓ Cristalinidade e capacidade de barreira; Alta flexibilidade Maior transparência e brilho; ↑ Controle de espessura.</p>
<p>↑ Estiramento (< razão de sopro)</p>	<p>↓ Brilho e transparência, resistência ao impacto; ↑ Cristalinidade, orientação molecular DM, rigidez</p>
<p>↑ Tempo de cura ↑ Umidade</p>	<p>↑ Maior estabilidade dimensional e conformacional; ↑ Flexibilidade; Alívio de tensões adquiridas na extrusão.</p>

5.1.3 AVALIAÇÃO DA EMBALAGEM ATUAL

5.1.3.1 Estrutura

As propriedades da embalagem utilizada neste trabalho foram, estudadas e comparadas com outras duas embalagens que diferem entre si pela estrutura, porém, são compostas pelos mesmos materiais.

Os efeitos do aumento ou diminuição da espessura total do filme e da porcentagem de poliamida, em três temperaturas diferentes (10°C, 17-20°C e 25°C), foram investigados através das propriedades mecânicas da embalagem (resistência à tração e à perfuração, módulo secante automático).

Materiais

Amostra 1) Filme de 100 μm de espessura total, sendo 20 μm de PA e 80 μm de PE (20% PA)

Amostra 2) Embalagem utilizada para o produto em teste (lingüiça curada cozida defumada), espessura total de 120 μm , sendo 36 μm de PA e 84 μm de PE (30% de PA)

Amostra 3) Filme de 150 μm de espessura total, sendo 36 μm de PA e 114 μm de PE (24% PA)

Estas embalagens foram escolhidas para podermos avaliar a influência da espessura da camada de PA e da proporção desta camada em relação a espessura total, sobre as propriedades mecânicas do filme. As amostras 2 e 3 possuem a mesma espessura da camada de PA, porém representam proporções diferentes. A amostra 1 possui espessura menor em relação às outras, no entanto, tem uma porcentagem de PA mais próxima da amostra 3.

Os ensaios mecânicos foram realizados no Dinamômetro Universal de Ensaios, marca Instron Série 5565, a 10°C, na temperatura ambiente (17 a 20°C) e em 25°C no Laboratório de Pesquisa e Controle de Qualidade da Empresa Videplast Indústria de Embalagens LTDA.

Ensaio de Resistência à Perfuração

Foram avaliados os dois sentidos de perfuração: externo para interno, interno para externo de 8 corpos de prova em cada ensaio. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Ensaio de perfuração das amostras com diferentes percentagens de PA nas temperaturas de 10°C, ambiente (18 – 20°C) e 25°C.

AMOSTRA	10 °C			18 a 20°C			25°C		
	Resist. Máx Força/Espessura (MPa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)
Amostra 1 (20% PA)	5,19	9,63	100	5,04	10,45	92	4,49	10,72	100
Amostra 2 (30% PA)	5,70	10,03	113	5,38	10,00	115	5,36	10,08	113
Amostra 3 (24% PA)	4,52	8,39	143	4,10	9,22	141	3,86	12,72	142

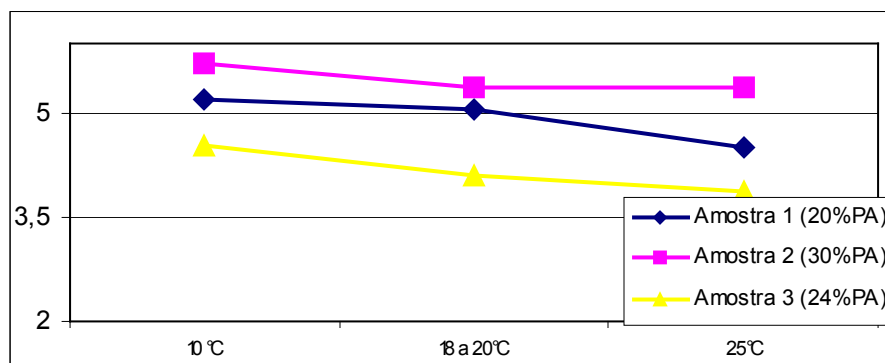


Figura 6: Resistência à perfuração (MPa) de filmes com diferentes percentagens de PA na temperatura de 10°C, ambiente (18 – 20°C) e a 25°C.

- A diminuição da temperatura aumenta a resistência à perfuração para todas as amostras, porém diminui a extensão até o ponto de ruptura. Isto se deve

ao enrijecimento do material em baixas temperaturas. A maior resistência à perfuração foi registrada em 10°C, a menor em 25°C.

- A maior resistência à perfuração é apresentada pela estrutura com maior percentagem de PA (amostra 2).
- A menor resistência à perfuração foi encontrada na estrutura com maior espessura total (amostra 3), com a mesma espessura de PA da amostra com maior resistência.

Resistência Mecânica à Tração

Foram avaliados os dois sentidos de orientação do filme: direção de máquina (DM) e direção transversal de máquina (DT), utilizou-se 5 corpos de prova para cada ensaio. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 5: Ensaio de tração das amostras com diferentes percentagens de PA na temperatura ambiente (17 – 20°C).

Amostra	Sentido	Espessura (μm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx a Tração (MPa)	Along. (%)
Amostra 1 (20% PA)	DM	100	85,90	33,92	673,57
	DT	93	79,74	33,80	708,25
Amostra 2 (30% PA)	DM	120	115,17	37,76	670,17
	DT	121	107,28	35,00	652,45
Amostra 3 (24% PA)	DM	150	129,45	34,07	700,63
	DT	147	117,83	31,47	725,23

- A maior resistência à tração foi apresentada pela amostra com maior percentagem de PA (amostra 2), porém teve o menor alongamento;
- A menor resistência à perfuração foi apresentada pelo filme mais espesso, porém foi a amostra com maior alongamento e força necessária para o rompimento. O polietileno presente na estrutura é responsável pelo alongamento do filme.

Módulo Secante

O módulo secante é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material.

Os resultados obtidos nos ensaios de módulo secante realizado na temperatura de 10°C e na temperatura ambiente, entre 18 e 20°C, são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 6: Ensaio de módulo secante e a 2% das amostras com diferentes percentagens de PA nas temperaturas de 10°C e ambiente.

AMOSTRA	Sentido	10 °C			18 a 20°C		
		Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (μm)	Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (μm)
Amostra 1 (20% PA)	DM	294,04	275,86	86	259,37	242,02	109
	DT	352,53	323,46	93	290,99	292,36	102
Amostra 2 (30% PA)	DM	343,15	315,40	121	254,80	249,20	121
	DT	386,28	352,28	121	273,68	268,31	121
Amostra 3 (24% PA)	DM	314,88	288,73	140	252,44	248,41	140
	DT	330,89	305,59	140	272,38	268,55	144

- Os valores de módulo aumentaram na temperatura de 10°C, o que significa que o filme tornou-se menos macio;
- A amostra mais rígida em baixa temperatura é a de maior percentagem de PA (amostra 2), que registrou o maior aumento do valor do módulo em relação à temperatura ambiente, aproximadamente 38%.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos para as estruturas avaliadas, concluímos que:

- Todos os filmes tornam-se mais resistentes e, principalmente mais rígidos com a diminuição da temperatura. A intensidade em que estas alterações ocorrem estão relacionadas com a percentagem de PA na estrutura;
- O filme com maior percentagem de PA apresentou a maior resistência à tração na temperatura ambiente, e maior aumento do módulo (rigidez) na temperatura de 10°C;
- A camada de PA é o principal fator determinante das características dos filmes em baixa temperatura (rigidez e resistência mecânica). O polietileno contribui para o alongamento do filme.

5.1.3.2 Influência do Tratamento Corona nas Propriedades da Embalagem

A partir de observações feitas durante a revisão 24 horas e pelo Mapeamento dos furos dos pacotes, pode-se verificar que o maior número de furos acontecem no filme frontal (impresso) da embalagem, que difere do filme do verso unicamente pelo tratamento corona aplicado para permitir a impressão.

As propriedades mecânicas (resistência à perfuração), propriedades de superfície (coeficiente de atrito - COF) e o desempenho da embalagem no processo de envase foram estudados, comparando-se o filme com tratamento (filme frontal) e sem tratamento (filme do verso) corona.

Para avaliação da influência do tratamento corona no desempenho da embalagem durante o envase, foi realizado o teste de mapeamento dos furos detectados na revisão 24 horas, com uma embalagem sem o tratamento corona.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram analisadas por MEV as superfícies dos filmes com e sem tratamento para identificar possíveis mudanças topográficas e morfológicas, causadas pelo tratamento na superfície do filme.

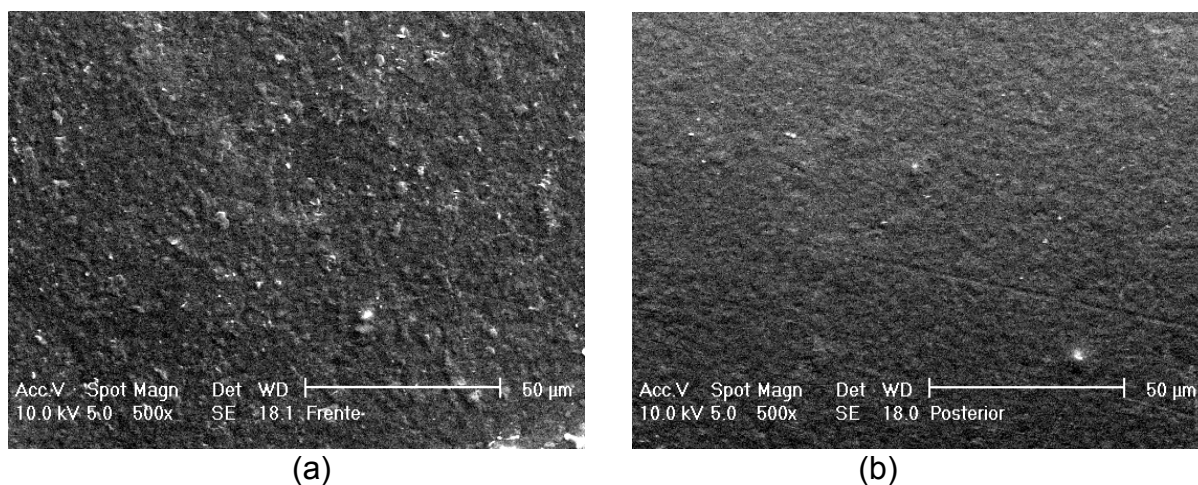


Figura 7: Microscopia de superfície com aumento de 500x do filme tratado (a) e do filme não tratado (b) por descarga corona.

Através das microscopias superficiais do filme pode-se observar as diferenças topográficas entre a amostra tratada e a amostra sem tratamento. Na amostra tratada, é nítido o aumento de cavidades e rugosidade em relação à superfície não tratada. No entanto, estas imperfeições não chegam a formar poros ou trincas no volume da camada de polietileno, que sejam profundas o suficiente para afetar as propriedades de barreira e mecânicas do filme.

Coeficiente de Atrito

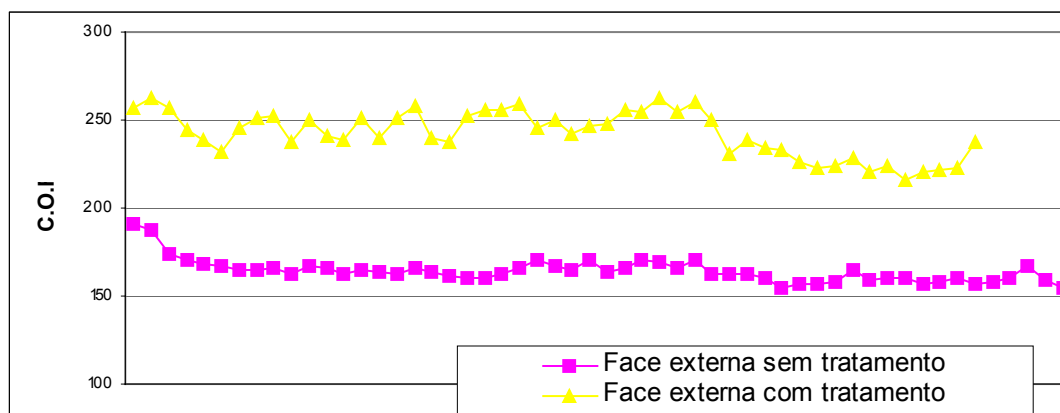


Figura 8: Ensaio do coeficiente de atrito comparativo entre os filmes tratado e não tratado por descarga corona:

O gráfico acima nos mostra o resultado da análise de atrito dos dois filmes, com e sem tratamento corona. Pode-se ver nitidamente que o filme tratado apresenta um coeficiente de atrito maior que o filme não tratado. Esta característica é devida ao aumento da micro-rugosidade superficial decorrente da oxidação do polietileno pela descarga corona.

O alto coeficiente de atrito do filme neste caso é indesejado, pois ao extrair o ar do interior do pacote, o filme adere ao produto formando pregas e dobras onde normalmente ocorrem os furos do tipo “pé de galinha”.

Resistência à Perfuração

Tabela 7: Ensaio de perfuração comparativo filme tratado X filme não tratado na temperatura ambiente (18 a 20°C):

AMOSTRA	SENTIDO	Resist. Máx Força/Espe ssura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)
Tratado	Int → Ext	5,24	10,06	115
	Ext → Int	5,93	11,43	117
Não Tratado	Int → Ext	4,71	8,58	118
	Ext → Int	5,57	10,51	117

O filme tratado apresentou uma resistência à perfuração e uma extensão máxima até a ruptura levemente maior que o filme não tratado. Este comportamento pode ser devido à fina camada superficial do polietileno que oxidou pela descarga corona e passa a servir como estrutura, fortalecendo o filme.

Mapeamento de Furos

Com o objetivo de mapear as regiões do pacote com maior incidência de furos, relacionando às possíveis causas, surgiu um estudo do “Mapeamento de furos”. Este teste foi realizado nas Unidades Produtoras A, B e C e, teve como resultado adicional, informações acerca da influência do tratamento corona no desempenho da embalagem durante o processo de envase do produto e encaixotamento.

A Tabela 8 abaixo apresenta os resultados obtidos nos testes com a marcação das causas de perda de vácuo nas embalagens na “folha mapa”, nas diversas Unidades Produtoras.

Tabela 8: Mapeamento de furos da embalagem atual com tratamento somente no filme frontal, realizado nas Unidades A, B e C:

Unidade	Forma de colocação	Nº de dias Em teste	Número de furos		(%) de furos no filme frontal
			Filme Frontal	Filme Verso	
A	Frontal para cima	10	54	8	87
	Frontal para baixo	2	13	0	100
B	Aleatório	10	36	20	64,3
C	Aleatório	24	181	41	81,5

Os resultados apresentados na tabela indicam que o maior número de furos acontece sempre no filme frontal, independente da forma como os pacotes são colocados na esteira. No teste em que os pacotes foram colocados com o filme

frontal para baixo, em contato com a esteira, os furos localizaram-se também neste lado.

Para confirmar se este resultado deve-se ao tratamento corona, testou-se embalagens sem tratamento. O filme sem tratamento é obtido, desligando-se a descarga corona no momento em que o filme é embobinado na extrusão. Como no polietileno sem tratamento corona não é possível imprimir, foram coladas etiquetas nos mesmos padrões da arte que seria impressa.

Tabela 9: Mapeamento de furos na embalagem sem tratamento corona tanto no filme frontal quanto o filme do verso:

Unidade	Nº embalagens testadas	Número de furos		Furos no filme frontal (%)	Índice de Perdas (%)
		Filme Frontal	Filme Verso		
A	1500	14	13	51,8	1,8

O filme frontal e o filme do verso, ambos sem tratamento, apresentaram igual número de furos. No entanto o índice total não apresentou redução em relação aos índices registrados pela Unidade.

O maior número de furos no filme frontal registrado pelo mapeamento de furos pode estar diretamente relacionado com o coeficiente de atrito do filme que, no momento de deslizamento do pacote nas esteiras e mesas da linha e na colocação dentro da caixa sofre maior abrasão, agravada pelo peso do produto e pelo maior atrito da superfície, resultando em furos.

Conclusões

Há uma pequena diferença entre as propriedades do filme frontal e do verso, pois como vimos o número de furos no lado impresso do pacote é maior em relação ao lado não tratado.

O tratamento corona aplicado ao filme frontal da embalagem aumenta o coeficiente de atrito pela micro-rugosidade e oxidação superficial, influenciando

num aumento do número de furos na embalagem. A resistência à perfuração teve um pequeno aumento, no entanto, não contribuiu para a diminuição de furos o nos prova que estes são causados mais pela abrasão nas pregas e dobras do filme do que pela perfuração por pontas do produto ou da linha.

No entanto esta diferença observada não justifica o uso de embalagens sem tratamento pelo alto custo das etiquetas e pelo índice total de perdas de embalagem por furos durante o teste ter sido igual o superior ao normalmente registrado pela Unidade A.

5.1.4 ESTUDO DE ALTERNATIVAS DE EMBALAGEM

5.1.4.1 Alteração do Sentido de Corte das Embalagens na Bobina

O processo de extrusão tubular confere ao filme, pela razão de sopro e tração dos rolos de arraste do material na extrusora, uma orientação molecular do polímero que determinará suas propriedades mecânicas. Esta orientação se dá em duas direções: direção de máquina (DM) e direção transversal à máquina (DT). Pelas características do processo, a DM é sempre maior que a DT. Entretanto a relação é controlável, presumível e determinável (40).

A razão de sopro é a relação entre o diâmetro do balão e o diâmetro da matriz. Quanto maior a razão de sopro, maior será a orientação das moléculas no sentido transversal (DT) e não apenas no sentido de máquina (DM) natural pelo estiramento dos rolos de araste. O equilíbrio molecular nas direções DM e DT é o que mais influi na resistência mecânica (40).

As propriedades do filme mais influenciadas por esta relação são a resistência ao impacto, resistência à tração e ao rasgo e alongamento e, ainda, propriedades ópticas como brilho e opacidade.

O objetivo deste estudo é identificar a relação entre o desempenho da embalagem e o sentido do corte do pacote na bobina.

Justificativas

Atualmente os pacotes são cortados, no sentido da “boca para fundo”, transversalmente à direção de fluxo do material no equipamento. O balão extrusado possui o diâmetro igual a duas vezes o comprimento dos sacos. Como a orientação molecular do polímero na DM é maior que na DT, especialmente quando a razão de sobre é baixa (maior tração dos rolos), como neste caso, a resistência mecânica na direção DM é maior.

Invertendo o sentido de corte dos sacos (direção “boca para fundo” na direção do fluxo do material, DM), estamos dando ao filme uma condição de maior resistência na direção mais solicitada no momento do envase. Isto porque o peso do produto mais o manuseio exigem melhores resistências do material no sentido da “boca para fundo” do que no sentido “lateral para lateral”.

Desvantagens

- A diferença da resistência à tração nos dois sentidos não é tão significativa, conforme observações anteriores registradas do laboratório de controle de qualidade.
- É necessário que o balão que forma o filme seja cortado em 3 a 4 pistas, para que seu diâmetro seja suficiente para facilitar sua estabilização.
- Provavelmente será necessário o uso da refiladeira, pois acertada a largura das pistas do meio, as pistas laterais podem ter variações na largura.
- Como as pistas do meio ficarão sem vinco lateral, podem ocorrer pregas na solda devido ao deslizamento dos dois filmes (frontal e verso) na seladora.

-
- O comprimento do saco deve ser aumentado em 0,5 cm para garantir que a abertura (boca) não fique selada.
 - A velocidade de produção diminui. O passo de selagem na seladora é aumentado de 33 cm para 55,5 cm.
 - Será necessária a aquisição de novo cilindro de impressão com as dimensões para imprimir 55 cm da embalagem.
 - A mesma queda na velocidade da seladora será sentida na impressão.

Sugestões para Teste

As embalagens para teste podem ser confeccionadas sem impressão não necessitando a aquisição do cilindro de impressão apenas para o pequeno volume a ser testado. Substitui-se a impressão por uma etiqueta auto-adesiva que deve ser carimbada com a data de fabricação e validade e posteriormente colada no pacote antes de embalar o produto. Este procedimento causará aumento da mão-de-obra dos operadores da linha (colar etiqueta), aumento do custo, pois a etiqueta é mais cara que a embalagem impressa.

Conclusão

Diante de todas as desvantagens apresentadas, torna-se inviável a produção das embalagens neste sistema. Todos estes fatores resultam num custo maior da embalagem.

5.1.4.2 Uso de EVA nos Materiais que Compõem o Filme

O EVA, copolímero de etileno e acetato de vinila (AV), possui excelentes propriedades de resistência e principalmente boa flexibilidade em baixas temperaturas. Para transferir estas qualidades a estrutura da embalagem em estudo, o EVA foi adicionado aos materiais que compõem o filme, através de blendas com PEBD em filmes monocamada e, num segundo momento, com a PA na coextrusão. Filmes de puro EVA têm aplicação restrita, dada sua tendência ao bloqueio e atrito, propriedades que dificultam sua maquinabilidade.

A observação de que o filme da embalagem enrijece em temperaturas mais baixas ocasionando um maior número de perdas devido ao aumento de furos, nos atentou à necessidade de estudar uma proposta de material que tivesse melhor desempenho nestas condições. O EVA, devido às características, foi sugerido para esta finalidade, podendo ser usado tanto adicionado ao PE quanto à PA.

As duas formas de aplicação do EVA na estrutura (no PEBD e na PA) foram avaliadas quanto às propriedades mecânicas e à permeabilidade ao oxigênio e serão descritas a seguir.

a) Adição de EVA ao PEBD

O EVA foi adicionado a camada de polietileno com o objetivo de melhorar a plasticidade e resistência do PEBD, já que o EVA possui excelentes propriedades elásticas. Para estudar o efeito desta blenda foram usados filmes monocamada de blendas de PE+EVA, ou puros.

Materiais

Filmes monocamada, com espessura de 70 μ m, confeccionados em uma mini-extrusora de laboratório pela Petroquímica Triunfo, nas seguintes composições:

1 – 100% de EVA

2 - 25% de PEBD + 75% de EVA

3 – 50% de PEBD + 50% de EVA

4 – 75% de PEBD + 25% de EVA

Resultados

Tabela 10: Ensaio de módulo secante e a 2% para os filmes de PEBD com diferentes percentagens de EVA na temperatura ambiente (18 a 20°C).

AMOSTRA	Sentido	Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (μm)
100% EVA	DM	77,92	76,52	72
	DT	81,46	82,16	70
75% EVA	DM	87,43	91,47	75
	DT	85,67	86,58	71
50% EVA	DM	124,66	125,78	67
	DT	103,02	103,10	71
25% EVA	DM	127,76	139,17	74
	DT	128,38	125,69	74
100% PEBD	DM	179,34	178,46	64
	DT	202,41	193,73	62

Tabela 11: Ensaio de resistência à perfuração para os filmes de PEBD e EVA puros e blendas destes:

AMOSTRA	10 °C				Ambiente			
	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (MPa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)
100% EVA	10,89	4,01	11,91	75	8,08	2,94	11,98	76
75% EVA	10,78	4,19	11,78	71	7,51	2,92	11,15	72
50% EVA	9,45	3,74	9,16	70	6,92	2,66	8,98	72
25% EVA	9,29	3,67	6,46	70	7,63	2,94	6,41	72
100% PEBD	10,44	4,20	6,73	69	8,08	3,20	6,87	70

- Filme 100% PEBD apresentou maior resistência (3,20 e 4,20 MPa) nas duas temperaturas, porém baixa extensão até a ruptura (6,87 e 6,73 mm);
- Filme 100% EVA apresentou maior extensão (11,98 e 11,91 mm) nas duas temperaturas, como o esperado. A resistência em 10 °C foi praticamente a mesma do filme 100% PEBD.
- A força necessária para perfurar os filmes (100% PEBD e 100% EVA) foi praticamente a mesma para as duas temperaturas, a resistência apresentada pela amostra 100% PEBD é levemente maior, enquanto o alongamento é alongamento (extensão máxima até ruptura) é significativamente menor, o que indica uma maior rigidez deste material;
- A amostra 25% EVA apresenta resultados muito próximos aos do filme de PEBD puro (100% PEBD), o que indica que a quantidade de 25% de EVA é insuficiente para provocar alterações nas propriedades do PEBD.

Tabela 12: Ensaio de resistência à tração dos filmes de PEBD e EVA puros e blendas destes:

Amostra	Sentido	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx a Tração (MPa)	Along. (%)
100% EVA	DM	76	44,98	23,19	588,68
	DT	76	37,46	19,41	778,37
75% EVA	DM	78	44,39	22,40	571,88
	DT	72	38,35	21,08	824,71
50% EVA	DM	69	31,82	18,11	441,98
	DT	71	31,82	17,75	769,68
25% EVA	DM	73	33,65	18,21	451,52
	DT	73	34,88	18,80	824,78
100% PEBD	DM	71	33,93	18,77	374,29
	DT	72	26,42	14,47	639,77

- Os filme 100% EVA e 75% EVA, apresentaram praticamente a mesma resistência à tração consequência do alongamento e da força aplicada serem praticamente os mesmos. Isto significa que a quantidade de 25% de PEBD não é suficiente para alterar as propriedades do filme de 100% EVA;

- A menor resistência à tração foi apresentada pela amostra 100% PEBD, conseqüente da pouca força aplicada ao filme para alongar até o escoamento. Isto significa que o filme é pouco elástico, bastando uma pequena força para atingir a região de escoamento não elástico (deformação plástica);
- A adição de 25% de EVA ao PEBD já é suficiente para aumentar sua resistência principalmente no sentido DT. Estas propriedades permanecem praticamente inalteradas para a amostra com 50 % de EVA;
- As diferenças de valores entre os sentidos DM e DT são características do estiramento sofrido pelo filme, comum neste tipo de equipamento com baixa razão de sopro.

Conclusão

Os resultados obtidos mostram que a adição de EVA ao PEBD em quantidades acima de 50%, promovem pequenas melhorias no filme quanto ao alongamento e resistência à tração, no entanto, a resistência à perfuração diminui com o aumento da proporção de EVA na mistura. Não foram obtidas melhorias significativas nas propriedades do filme na temperatura de 10°C, conforme o esperado. Todos os fatores citados, aliados à dificuldade de processamento do EVA (bloqueio do filme) e ao alto custo deste material, inviabilizam sua utilização como alternativa para a embalagem.

b) Adição de EVA na Camada de PA

Os grupos laterais da cadeia do EVA, originários da molécula do acetato de vinila, são polares, com isso, supõe-se que haja uma afinidade entre o EVA e a poliamida, permitindo a miscibilidade entre eles. O EVA atuaria como um plastificante da poliamida para melhorar a flexibilidade do filme, principalmente em temperaturas mais baixas, como as encontradas nos frigoríficos.

Com base nestas hipóteses, foi testada a adição de determinadas quantidades de EVA (5 e 10%) à camada poliamida da estrutura coextrusada. As propriedades mecânicas do filme foram avaliadas, juntamente com a capacidade de barreira ao oxigênio do material, já que a adição de plastificantes à poliamida aumenta a permeabilidade aos gases.

Materials

Filmes coextrusados de 5 camadas, com 5% e 10% de EVA adicionado na camada de PA, e filme sem adição de EVA como referência. Todos os filmes foram tratados com descarga corona. As amostras foram confeccionadas em uma coextrusora de 5 camadas marca MACHI, na Videplast. Estrutura das camadas:

- A – PEBD
- B – Adesivo a base de polietileno
- C – Co-poliamida 6/66 + EVA (9% AV)
- D - Adesivo a base de polietileno
- E - PEBD

Resultados

Tabela 13: Ensaio de módulo secante dos filmes com 5 e 10% de EVA adicionados à PA e filme referência em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Sentido	10 °C			Ambiente		
		Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (µm)	Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (µm)
5 %	DM	328,72	310,11	114	322,63	310,28	127
	DT	369,52	335,27	118	352,97	338,71	125
10 %	DM	316,56	294,86	110	305,20	290,28	116
	DT	356,38	335,05	114	334,07	313,28	116
Referência	DM	422,87	386,74	117	410,43	406,66	119
	DT	467,45	414,11	113	447,98	431,55	121

- A adição de EVA à camada de PA contribui para maciez da embalagem, como pode ser observado pela diminuição dos valores de módulo tanto na temperatura ambiente quanto a 10°C;
- O menor resultado de módulo foi apresentado pela amostra com 10% de EVA adicionado à camada de PA;
- Todos os filmes tiveram um aumento do módulo (automático) na temperatura de 10°C, tornaram-se mais rígidos.

Tabela 14: Ensaio de resistência à perfuração dos filmes com 5 e 10% de EVA adicionado à camada de PA e amostra referência em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	SENTIDO	10 °C				Ambiente			
		Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (MPa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)
5 %	Int → Ext	23,78	5,48	7,90	121	21,22	4,89	8,92	121
	Ext → Int	28,26	6,55	9,66	120	25,23	5,80	10,67	121
10 %	Int → Ext	21,61	5,38	8,22	112	18,59	4,72	8,36	110
	Ext → Int	27,05	6,77	11,04	111	22,29	5,70	10,27	109
Referência	Int → Ext	22,87	5,41	7,72	118	20,33	4,94	8,51	114
	Ext → Int	25,38	6,05	9,06	117	22,01	5,33	9,53	115

- A resistência à perfuração e a extensão máxima até a ruptura para as três amostras é praticamente o mesmo na temperatura ambiente e, aumentam proporcionalmente para baixa temperatura (10°C);
- Há uma diferença entre as amostras para a força aplicada e espessura, no entanto como a resistência à perfuração é calculada pela relação entre estas propriedades esta diferença é compensada;

Tabela 15: Ensaio de resistência à tração dos filmes com 5 e 10% e sem EVA adicionado à camada de PA, na temperatura ambiente (18 a 20°C).

Amostra	Sentido	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx a Tração (MPa)	Along. (%)
5 %	DM	118	98,67	32,93	507,94
	DT	125	89,80	28,23	567,07
10 %	DM	116	85,04	28,84	461,71
	DT	114	84,03	29,00	569,53
Referência	DM	116	101,66	34,62	553,99
	DT	124	93,12	29,65	549,60

- A amostra referência apresentou os maiores valores de alongamento, força máxima e resistência à tração;
- Pelos resultados apresentados na tabela vemos que, quanto maior a quantidade de EVA adicionado, menor a resistência à tração, alongamento e força máxima aplicada até atingir o escoamento do filme.

Tabela 16: Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) dos filmes com 5 e 10% e sem EVA adicionado à camada de PA.

Condições: 0% UR e 23 °C	
5 %	33,46 cc / m ² . dia
10 %	36,67 cc / m ² . dia
Padrão	< 30 cc / m ² . dia

- A taxa de permeabilidade ao oxigênio aumentou de maneira proporcional ao aumento da quantidade de EVA adicionado à camada de PA. Este efeito é previsto devido à ação plastificante do EVA sobre a PA, aumentando a mobilidade e o espaço livre entre as cadeias, com isso, diminui a capacidade de barreira a gases e colapsa as propriedades mecânicas.

Conclusão

A adição de EVA à camada de poliamida aumentou a maciez do filme, conforme o objetivo do experimento, no entanto, a propriedades de resistência à tração diminuiu e a resistência à perfuração não teve alterações. A capacidade de barreira ao oxigênio, principal atributo para o uso de PA na estrutura, foi diminuída. Este fator é mais que suficiente para justificar que a adição de EVA à PA é imprópria para esta estrutura de embalagem.

5.1.4.3 Uso de Aditivo nas Camadas de PA e PE (Modificador de Impacto)

As poliamidas possuem excelentes propriedades mecânicas, porém em condições de temperatura abaixo da ambiente, sua resistência a o impacto e ao “*flex cracking*” diminuem muito, ficam sensíveis a qualquer entalhe ou trinca (23). Este comportamento é devido a sua elevada temperatura de transição vítrea (T_g) entre 25 e 55 °C, dependendo do teor de umidade do meio.

O problema de perda de vácuo por furos e microfuros em embalagens com poliamida se agrava no frigorífico devido às baixas temperaturas (10 a 20°C). O uso de elastômeros adicionados a filmes de poliamida, tem sido estudado para a modificação do comportamento em baixas temperaturas (5, 23).

Os elastômeros, ou borracha são polímeros com temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente e uma grande deformação elástica quando submetidos a uma força de tração. As blendas com este tipo de aditivo apresentam como estrutura uma matriz (em maior quantidade) do polímero a ser modificado e domínios da fase elastomérica (5) permitindo um escoamento das cadeias umas sobre as outras absorvendo as tensões aplicadas pela deformação plástica, contribuindo para a resistência do polímero ao impacto e flexões. Neste experimento, foi utilizado um aditivo modificador de impacto, fornecido pela BASF, adicionado à camada de poliamida do filme coextrusado com o objetivo de melhorar sua flexibilidade (maciez) em baixas temperaturas.

Materiais

Filmes coextrusados com 5 camadas, e 5, 10 e 15% de Aditivo BASF adicionado na camada de PA. Filme coextrusado com 5 camadas com 5% de aditivo fornecido pela BASF adicionado nas camadas de adesivo. Foi utilizado um filme sem o modificador de impacto na composição como referência. Todos os filmes foram tratados com descarga corona. Estrutura das camadas:

A – PEBD

B – Adesivo a base de polietileno

C – Co-poliâmida 6/66 + Aditivo modificador de impacto

D - Adesivo a base de polietileno

E - PEBD

Resultados

Tabela 17: Ensaio de módulo secante e automático e a 2% dos filmes com adição de modificador de impacto e do filme referência em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Sentido	10 °C			Ambiente		
		Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (µm)	Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (µm)
5 % - C	DM	427,86	381,82	116	599,21	575,14	119
	DT	458,33	415,21	116	573,39	555,01	122
10 % - C	DM	408,81	360,15	114	395,21	383,34	117
	DT	439,96	386,48	115	398,38	390,06	115
15 % - C	DM	394,29	363,78	115	378,95	366,61	117
	DT	418,95	374,79	115	375,83	362,62	116
5 % - A / C / E	DM	425,37	392,18	121	316,96	302,78	120
	DT	438,28	399,07	120	284,55	274,66	119
Referência	DM	439,88	378,31	112	274,82	270,09	119
	DT	476,20	414,37	116	296,19	292,54	115

- Na temperatura ambiente (18 a 20°C), os maiores valores de módulo foram apresentados pela amostra com 5 % de aditivo modificador de impacto adicionado à camada de PA diminuindo em função da quantidade adicionada. O menor valor foi dado pela amostra referência, sem o aditivo;
- Na temperatura de 10°C, contrário ao que se viu na temperatura ambiente. O maior módulo é da amostra referência, diminuindo com o aumento da quantidade de aditivo adicionada. Ou seja, a amostra referência torna-se mais rígida em baixas temperaturas (aproximadamente 60%), do que os filmes com aditivo, que tendem a permanecer com os mesmos valores.
- O aditivo adicionado às camadas de adesivo contribuiu para a diminuição do módulo na temperatura ambiente, porém não foi eficiente em baixa temperatura (aumento de aproximadamente 43%).

Tabela 18: Ensaio de resistência à perfuração dos filmes com adição de modificador de impacto e do filme de referência em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	SENTIDO	10 °C				Ambiente			
		Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)
5 % - C	Int → Ext	22,43	5,19	8,52	120	19,57	4,50	8,80	121
	Ext → Int	22,52	5,33	10,07	117	20,43	4,59	9,37	124
10 % - C	Int → Ext	23,84	5,71	8,29	116	19,77	4,76	8,93	116
	Ext → Int	26,37	6,17	9,32	119	23,24	5,56	10,38	116
15 % - C	Int → Ext	22,55	5,25	7,40	119	18,16	4,38	8,52	115
	Ext → Int	24,29	5,79	8,36	117	20,53	4,94	9,80	116
5 % - A/C/E	Int → Ext	24,19	5,63	7,97	120	23,34	5,16	8,51	126
	Ext → Int	27,71	6,26	9,23	123	25,39	5,41	9,74	130
Referência	Int → Ext	23,00	5,52	7,41	116	20,28	4,79	9,16	118
	Ext → Int	26,69	6,33	8,77	117	21,85	5,08	9,78	120

- Não houve diferença expressiva entre os valores de resistência à perfuração, extensão máxima até a ruptura e força máxima das amostras analisadas.
- Na temperatura de 10°C, a resistência à perfuração é praticamente a mesma para todas as amostras, aumentada em 15 a 20% em relação ao seu valor à temperatura ambiente (18 a 20°C);
- As amostras referência e com 5% de aditivo nas camadas de PE e PA apresentaram menores valores de extensão máxima até a ruptura na temperatura mais baixa.

Tabela 19: Ensaio de resistência à tração dos filmes com adição de modificador de impacto e do filme de referência na temperatura ambiente.

Amostra	Sentido	Espessura (μm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx a Tração (MPa)	Along. (%)
5 % - C	DM	123	97,71	31,45	560,93
	DT	120	93,53	30,73	575,05
10 % - C	DM	118	107,90	35,91	577,72
	DT	119	92,17	30,42	558,36
15 % - C	DM	120	108,25	35,62	598,73
	DT	120	96,20	31,65	610,44
5 % - A/C/E	DM	129	129,62	39,56	621,45
	DT	126	115,38	35,91	615,77
Referência	DM	122	108,38	35,21	592,01
	DT	119	90,84	30,01	549,11

- As amostras com 5 e 10 % de aditivo na camada C apresentaram valores de alongamento semelhantes de resistência à tração e força máxima até o escoamento em relação à amostra referência, enquanto a amostra com 15% de aditivo obteve valores maiores;
- A amostra com 5 % de aditivo nas camadas A, C e E apresentou os maiores valores para resistência à tração e alongamento, porém a espessura é

maior em relação às demais, podendo ter influência direta sobre estes resultados.

Tabela 20: Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) dos filmes com 5 e 15% de EVA adicionado à camada de PA e valor padrão exigido para esta embalagem.

Condições: 0% UR e 23 °C	
5 %	27,45 cc / m ² . dia
15 %	27,40 cc / m ² . dia
Padrão	< 30 cc / m ² . dia

A taxa de permeabilidade ao oxigênio não foi alterada em função da adição do agente modificador de impacto à camada de PA, ficando abaixo do padrão estabelecido pelo cliente.

Conclusão

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que a adição do agente modificador de impacto em quantidades até 15 % na camada de poliamida e 5% nas camadas de PE e PA, não apresenta melhorias significativas nas propriedades do filme, conforme o objetivo proposto.

Sua maior contribuição foi sobre o módulo secante, traduzida em uma pequena melhoria da maciez em baixas temperaturas, porém a resistência à perfuração, a tração e alongamento não foram beneficiados.

5.1.4.4 Alteração do Material da Camada Externa (PE metaloceno X PEBD)

Um estudo comparativo entre dois tipos de polietilenos, PE metaloceno (pertence a família dos lineares) e PEBD, foi realizado avaliando-se as propriedades de resistência à tração, resistência à perfuração, coeficiente de atrito

e módulo secante automático com o objetivo de identificar qual destes materiais é mais indicado para compor a camada externa do filme coextrusado com PA, destinado à embalagem de produtos cárneos curados cozidos. Através destes resultados podemos observar como a composição química e estrutura de um polímero afetam substancialmente suas características.

Materiais

Filmes monocamada de 87 μm de espessura de PEBD e de PE metaloceno, tratados com descarga corona, fabricados pela Videplast Ind de Embalagens Ltda.

Resultados

Tabela 21: Ensaio de módulo secante automático e a 2% comparativo entre os filmes PE metaloceno e PEBD em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Sentido	10 °C			Ambiente		
		Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (μm)	Módulo Automático (MPa)	Módulo Secante 2% (MPa)	Espessura (μm)
PE Metaloceno	DM	186,65	178,12	89	152,24	151,58	91
	DT	195,91	185,47	88	161,79	160,62	86
PEBD	DM	205,32	195,30	81	163,37	161,35	84
	DT	215,14	199,04	82	164,95	163,16	82

- O filme de PE metaloceno apresentou menores valores para o módulo tanto na temperatura ambiente (18 a 20°C) quanto em 10°C, o que significa dizer que é menos rígido nas duas temperaturas;
- O módulo do filme de PEBD aumentou 28% com a diminuição da temperatura, enquanto para a amostra PE metaloceno, o aumento foi de 21%.

Portanto, o PEBD é mais rígido que o PE metaloceno na temperatura ambiente, tornando-se ainda mais rígido em baixa temperatura, pois a diferença entre os valores de módulo das duas amostras é bem maior na temperatura de 10°C.

Tabela 26: Ensaio de resistência à perfuração dos filmes PE metaloceno e PEBD em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	SENTIDO	10 °C				Ambiente			
		Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (MPa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (µm)
PE Metaloceno	Int → Ext	12,40	3,82	10,77	91	10,80	3,47	10,80	86
	Ext → Int	11,51	3,63	10,53	88	10,80	3,42	10,35	88
PEBD	Int → Ext	12,46	4,27	8,60	81	10,77	3,67	7,48	82
	Ext → Int	13,71	4,48	9,84	85	11,15	3,71	9,10	84

- Na temperatura ambiente os dois materiais apresentam praticamente a mesma resistência à perfuração e força aplicada, no entanto a extensão sofrida pelas amostras até a ruptura foi diferente, bem menor para o PEBD;
- Na temperatura mais baixa a amostra de PE metaloceno manteve os mesmos valores de extensão, aumentando ligeiramente a resistência à tração, enquanto a amostra de PEBD teve um aumento maior para resistência, provavelmente devido ao enrijecimento maior deste filme em baixas temperaturas, como registrado pelos resultados de módulo.

Tabela 23: Ensaio de resistência à tração dos filmes PE metaloceno e PEBD.

Amostra	Sentido	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Max a Tração (MPa)	Along. (%)
PE Metaloceno	DM	88	74,13	33,02	950,66
	DT	94	71,16	29,77	941,73
PEBD	DM	83	36,54	17,28	668,33
	DT	85	42,37	19,65	731,43

- A resistência à tração, força máxima para alongar até o escoamento da amostra de PE metaloceno é praticamente duas vezes maior que a amostra de PEBD. O alongamento da amostra PE metaloceno foi consideravelmente maior.

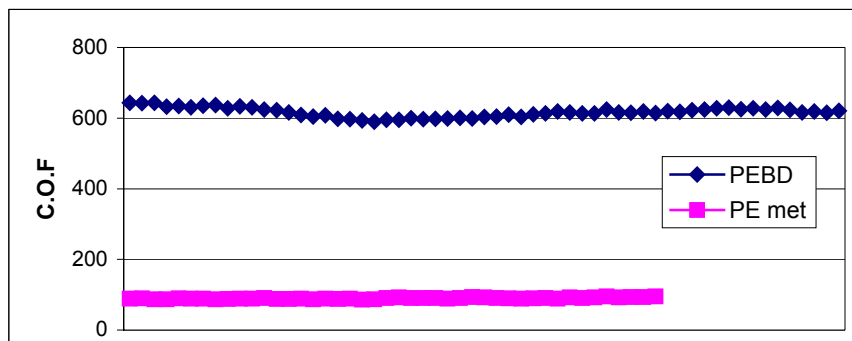


Figura 9: Gráfico do coeficiente de atrito da face externa, com tratamento corona, comparativo para os filmes de PE metaloceno e PEBD.

O coeficiente de atrito apresentado pela amostra de PEBD foi maior que para a amostra PE metaloceno em função desta última conter agente deslizante em sua composição.

Conclusão

O filme de PE metaloceno apresentou melhores resultados de propriedades mecânicas em relação ao filme de PEBD, portanto, seu uso pode ser indicado quando se desejam boas resistências à tração, perfuração e maciez, principalmente em baixas temperaturas. Sua principal característica é o alongamento frente a uma solicitação de tração.

5.1.4.5 Estudo Comparativo das Embalagens (Videplast X Concorrente)

Com o objetivo de situar a embalagem atualmente utilizada para este produto, foram feitos ensaios comparativos com uma embalagem com a mesma composição de materiais (5 camadas), porém fabricada por outro fornecedor. As propriedades avaliadas foram: resistência à perfuração e resistência à tração.

Materials

Filme coextrusado com 5 camadas (PE/Adesivo/PA/Adesivo/PE), 120 μm de espessura total teórica, fornecedor Videplast Ind de Embalagens Ltda;

Filme coextrusado com 5 camadas (PE/Adesivo/PA/Adesivo/PE), 130 μm de espessura média total, fornecido pelo concorrente;

Os filmes de PA em monocamada analisados foram obtidos das amostras dos filmes coextrusados originais, retirando-se as camadas de PE e adesivo com tolueno em banho aquecido em 90°C por 30 minutos.

Resultados

Tabela 24: Ensaio de resistência à perfuração na temperatura ambiente (18 a 20°C) para o filme da embalagem atual X concorrente

AMOSTRA	SENTIDO	Força Máxima (N)	Resist. Máx Força/Espessura (Mpa)	Extensão Máx até a Ruptura (mm)	Espessura (μm)
Videplast	Int → Ext	21,09	4,79	8,95	122
	Ext → Int	24,36	5,63	9,79	120
Concorrente	Int → Ext	23,49	5,04	9,76	130
	Ext → Int	25,67	5,37	10,66	134
Videplast Nylon Puro		12,57	9,13	10,83	38
Concorrente Nylon Puro		11,97	9,10	10,16	37

- A resistência à perfuração média das duas amostras é a mesma;

- A amostra concorrente apresentou valores da extensão até a ruptura e força aplicada maiores que a amostra Videplast (8%), porém esta diferença não é significativa;
- A avaliação das camadas de PA indica que a espessura média e resistência à perfuração são semelhantes para as duas amostras. A amostra Videplast registrou um valor maior para a força aplicada e para a extensão máxima até a ruptura, porém não considerável.

Tabela 25: Ensaio de resistência à tração na temperatura ambiente (18 a 20°C) para o filme da embalagem atual X concorrente.

AMOSTRA	Sentido	Espessura (µm)	Força Máxima (N)	Resist. Máx a Tração (MPa)	Along. (%)
Videplast	DM	119	76,17	25,26	497,58
	DT	117	75,38	25,29	550,46
Concorrente	DM	127	91,13	28,33	554,76
	DT	128	84,25	25,98	546,40

- A resistência à tração média apresentada pela amostra concorrente é maior em relação à amostra Videplast (aproximadamente 8%).
- O alongamento e a força máxima aplicada até o escoamento são maiores para a amostra concorrente (5 e 15%, respectivamente).
- Há uma diferença maior entre os sentidos DM e DT da amostra Videplast do que registrado na amostra concorrente. Isto indica que as amostras são diferentes não apenas em matéria prima, mas também, na forma de processamento.

Os valores de resistência à tração, alongamento e força máxima estão diretamente relacionados com a quantidade de polietileno presente na estrutura. Como vimos no estudo da embalagem atual realizado anteriormente, dois filmes com a mesma camada de poliamida e diferentes camadas de polietileno, sendo a mesma matéria prima, apresentam diferentes valores de alongamento e força aplicada, para resistências à tração semelhantes. A amostra com maior quantidade de polietileno apresenta uma força máxima até atingir o escoamento e

alongamento maior em relação a uma amostra com a mesma espessura de PA, porém com menor espessura de PE.

Tabela 26: Medidas de espessura dos filmes e variações encontradas (valor máximo e mínimo) para o filme da embalagem atual X concorrente.

AMOSTRA	Espessura (μm) (teórica)	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Range (μm)
Videplast	120	111	128	17
Concorrente	130	122	136	14
Videplast (camada PA)	37	33	38	5
Concorrente (camada PA)	38	37	39	2

- A variação da espessura total foi maior para a amostra Videplast enquanto a variação da espessura da camada de PA foi maior para a amostra concorrente.

Conclusão

Praticamente não há diferenças entre os filmes quanto à resistência à perfuração. Tecnicamente, os resultados indicam que as diferenças encontradas entre as amostras podem ser justificadas pela maior espessura da camada de polietileno e, também, relacionadas ao processamento do filme. Os ensaios mecânicos não são suficientes para apontar diferenças nas resinas utilizadas pelos dois fabricantes do filme.

Pelos resultados apresentados pelos ensaios, aliado ao fato do custo da embalagem concorrente ser maior, não há vantagens em substituir a embalagem atualmente utilizada para este produto.

5.1.5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a estrutura do filme atual e os materiais que o compõe, apresentaram os melhores resultados quanto às propriedades mecânicas (resistência à perfuração, resistência à tração e módulo secante), permeabilidade ao oxigênio (TPO_2), em relação às propostas de alternativa estudadas.

Desta forma, esta embalagem foi utilizada para o estudo do *shelf-life* do produto e das interações produto-embalagem.

5. 2 Perda de Vácuo

Interação Produto - Embalagem

Como 2ª etapa do estudo da perda de vácuo, acompanhou-se o *shelf-life* de um produto do tipo Lingüiça Curada Defumada, verificando as alterações das propriedades físicas, químicas e morfológicas da embalagem e as alterações físico-químicas e microbiológicas sofridas pelo produto. Para isto, foram armazenados pacotes de 5 Kg com o produto embalado para o teste, nos períodos de 24 horas, 7, 14, 30, 60 e 90 dias, foram separados um ou mais pacotes para análise do produto e da embalagem. Desta forma pôde-se acompanhar todas as modificações de caráter deteriorativo no produto embalado e, principalmente, se estas estão relacionadas com alterações das características da embalagem, como uma possível perda da propriedade de barreira a gases. O tempo de vida útil indicado para este produto é de 90 dias se conservado em local seco e fresco. O produto foi armazenado em local ao abrigo da luz, na temperatura e umidade ambientes (17°C e 52% UR).

Todos os pacotes armazenados para o teste fazem parte do mesmo lote de fabricação, com registro das matérias primas utilizadas, história térmica da extrusão e histórico das fases do processamento. O produto, da mesma forma é pertencente ao mesmo lote de fabricação, para todos os pacotes do teste.

As propriedades do filme da embalagem foram avaliadas e caracterizadas por análises termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, análise da composição química através de infravermelho, análise da morfologia da superfície

e volume por microscopia eletrônica de varredura, medida da taxa de permeabilidade ao oxigênio e ensaios para determinar as propriedades mecânicas (coeficiente de atrito, módulo secante, resistência à tração e resistência à perfuração).

O produto embalado, simultaneamente à embalagem, foi analisado em termos de propriedades físico-químicas, microbiológicas e sensoriais. O óleo vegetal que circunda o produto, colocado no interior do pacote no momento do envase das lingüiças também foi analisado por cromatografia gasosa, a fim de identificar os compostos que migram do produto para o meio entre a superfície deste e o filme da embalagem.

Através dos resultados obtidos podemos avaliar a influência das condições ambientes durante a aplicação da embalagem, a influência do tratamento corona nas propriedades do filme e, principalmente, as possíveis alterações que ocorrem devido à interação do produto com a embalagem e se há estas alterações afetam o prazo de vida útil do produto, relacionada com a perda de vácuo da embalagem. Os resultados das análises de caracterização são apresentados juntamente com os resultados da análise do filme realizadas durante a vida útil prevista para o produto, para fins de comparação.

A Tabela 27, apresentada na página seguinte, resume as principais análises feitas no produto, no filme da embalagem e no meio interno da embalagem que circunda o produto, durante os 90 dias de vida útil do produto.

Tabela 27: Análises realizadas no produto, no filme da embalagem e no óleo vegetal (meio interno) para avaliar a interação produto-embalagem.

Momento do envase	24 horas	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias	90 dias
Linha de Produção	Linha de Produção	CETEC	CETEC	CETEC	CETEC	CETEC
	TPO ₂ DSC TGA	TPO ₂ DSC TGA	TPO ₂ DSC TGA	TPO ₂ DSC TGA FTIR MEV	TPO ₂ DSC TGA	TPO ₂ DSC TGA FTIR MEV
Cromatografia óleo vegetal				Cromatografia óleo vegetal		Cromatografia óleo vegetal
Microbiológica		Microbiológica		Microbiológica	Microbiológica	Microbiológica
Sensorial				Sensorial		Sensorial
Físico-Química		Físico-Química		Físico-Química	Físico-Química	Físico-Química

Embalagem S/ produto	Estocagem Embalagens	TPO ₂	DSC	TGA	FTIR	MEV	
	Local de armazenagem	Embalagem				Meio interno	Produto

5.2.1 ANÁLISE DO *SHELF-LIFE* PRODUTO

O produto foi analisado com relação às suas propriedades microbiológicas, físico-químicas e sensoriais, durante o tempo de *shelf-life* estipulado para comercialização e consumo, conforme os padrões normalmente seguidos pelos laboratórios do CETEC - Centro de tecnologia de Carnes para produtos desta natureza, da Empresa Perdigão Agroindustrial S/A. As amostras para estas análises foram coletadas do lote de linguiças produzido e, armazenado especialmente para este trabalho, conforme mencionado anteriormente, cujas embalagens foram analisadas simultaneamente.

5.2.1.1 Análise Físico-Química

A tabela abaixo apresenta os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas do produto durante sua vida útil.

Tabela 28: Análise físico-química do produto durante o *shelf-life*.

Parâmetro	Momento do envase	7 dias	15 dias	30 dias	60 dias	90 dias	Padrões
Umidade	52,13	50,04	49,40	49,02	48,03	48,99	48 – 52%
Mineral	3,89	4,58	4,13	-	4,08	3,91	4,0 – 5,0%

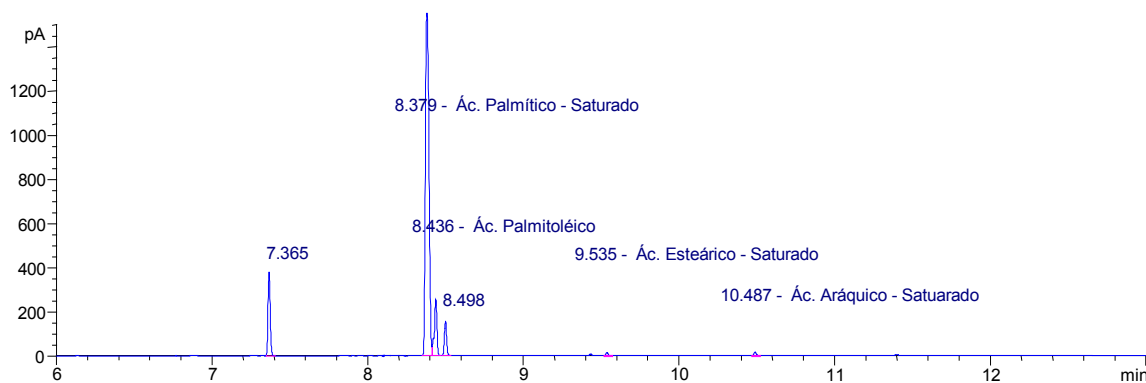
Gordura	27,10	28,20	30,08	29,32	32,96	30,31	23 – 31%
Proteína	15,88	15,68	16,37	-	14,51	15,48	14 – 19%
NaCl	3,31	3,63	3,27	3,37	3,86	3,11	3,0 – 3,8%
pH	6,66	6,65	6,03	-	3,19	1,47	6,2 – 6,6%
Nitrito	30,24	16,30	10,38	-	15,16	6,40	10 – 60 ppm
aw	0,973	0,953	0,955	0,956	0,954	0,955	0,944 -0,954

Pelos resultados apresentados na Tabela 28, pode-se observar que as principais alterações físico-químicas sofridas pelo produto durante o *shelf-life* foram:

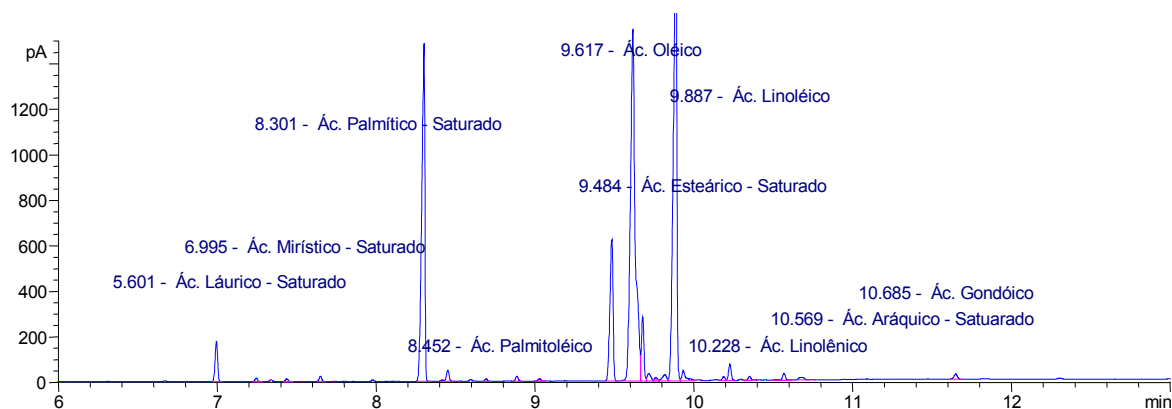
- Diminuição do pH a partir dos 15 dias de *shelf-life*. O meio ácido propicia a proliferação de bactérias e outros microorganismos. Este resultado está associado ao resultado da avaliação microbiológica (apresentado adiante) que indica o início do crescimento de bactérias lácticas, tornando o pH ácido;
- O teor de nitrito cai para o limite mínimo aceitável nos 15 primeiros dias. O nitrito é um sal de cura, agente de conservação da carne e, principalmente da cor. Além destas atribuições, a utilização deste sal promove a formação de substâncias secundárias que melhoram sabor. O teor deste sal pode desaparecer rapidamente pela ação da luz, oxigênio do ar ou pela presença de gordura rancificada pelo fenômeno conhecido como “co-oxidação”. Estes fatores combinados reduzem o teor de nitrito no produto resultando na perda da qualidade;
- A atividade de água do produto (aw) está no limite máximo aceitável, e acima deste no momento em que o produto foi embalado. Este resultado indica que o produto não está tendo a perda de água desejada no processo interferindo na sua conservação pois, meios com alta atividade de água é propício para proliferação de microorganismos.

5.2.1.2 Cromatografia do Óleo Vegetal

A Figura 10 abaixo apresenta os cromatogramas das amostras do óleo vegetal colocado juntamente com as lingüiças no pacote, para promover brilho e ajudar na conservação.



(a)



(b)

Figura 10: Cromatogramas do óleo vegetal sem contato com o produto (a) e depois de 90 dias dentro da embalagem, em contato com o produto (b)

O teor de ácidos graxos saturados, encontrado nas amostras foi:

Óleo sem contato: 15,21%

Óleo com 30 dias: 19,66%

Óleo com 90 dias: 20,74%

Estes valores são obtidos somando-se a área (%) dos picos que representam os ácidos graxos saturados: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, e aráquico. Os outros picos são referentes a ácidos insaturados.

Pode-se observar que, em relação à amostra do óleo virgem, houve um aumento do teor de gordura saturada presente no óleo vegetal. Os ácidos graxos saturados são compostos normalmente originados da gordura animal, ou formados pela redução de ácidos graxos insaturados, catalisados pela ação da luz e calor. Como as amostras utilizadas no teste foram armazenadas ao abrigo da luz e em temperaturas amenas, o teor de ácidos graxos saturados encontrados no óleo vegetal sugere que houve uma migração de compostos a partir do produto (origem animal) para o óleo.

A análise da composição química do filme da embalagem (FTIR) aponta indícios da presença de ácidos e ésteres alifáticos (óleos) absorvidos pelo material do filme, que pode estar relacionado com os resultados da cromatografia apresentados.

5.2.1.3 Análise Microbiológica do Produto

O resultado da análise microbiológica realizada durante o *shelf-life* do produto lingüiça do tipo curada, cozida e defumada, está disposto na página a seguir.

As condições de armazenamento das amostras foram:

Temperatura: 17°C

Umidade relativa do ar: 50 a 52%

Ao abrigo da luz.

Tabela 29: Análise microbiológica do produto durante o *shelf-life*.

Tempo (dias)	TPC (ufc/g)	B/L (ufc/g)	LAB (ufc/g)	CT (ufc/g)	CF (ufc/g)	CSR (ufc/g)	OBS
Envase	<10			<1	<1	<10	Aroma OK
7	4.503.000			<1	<1	<10	Aroma OK
15	7.410.000	<100	200.000	<1	<1	<10	Aroma OK
30	1.032.000	<100	<1.000	<1	<1	<10	Aroma OK
60	304.000	<100		<1	<1	<10	Aroma ácido
90	274.000.000	<100	232.800	<1	<1	<10	Aroma ácido

Onde:

TPC = Contagem de microorganismos aeróbicos facultativos estrictos

B/L = Contagem de bolores e leveduras

CT = Coliformes totais

CF = Coliformes fecais

CSR = Contagem de *Clostridium* sulfito redutores

LAB = Contagem de bactérias lácticas

Conforme o laudo emitido pelo laboratório, as conclusões acerca dos resultados apresentados foram:

O produto apesar de apresentar contagem total de mesófilos elevada a partir do sétimo dia do *shelf-life*, somente teve sua característica sensorial alterada a partir de 60 dias, no entanto, por esta causa não se pode atribuir 90 dias de prazo para a vida útil do produto. Devido aos aspectos sensoriais e microbiológicos apresentados o *shelf-life* do produto é limitado em 30 dias nas condições de conservação em que foi exposto (local seco e fresco, ao abrigo da luz).

Observando os resultados podemos sugerir que;

- A contagem de microorganismos aeróbicos facultativos estritos (TPC) ultrapassa os padrões estipulados (10.000 ufc/g) nos primeiros 7 dias. Este resultado é uma importante informação acerca da estabilidade microbiológica do alimento e da contribuição da embalagem. Os microorganismos aeróbicos facultativos podem sobreviver e se reproduzirem tanto na presença quanto na ausência de oxigênio. Mesmo que a extração do ar no interior da embalagem seja extremamente efetiva e a embalagem garanta o vácuo pelo tempo necessário à vida útil do produto, somente estes fatores não são suficientes para preservar a qualidade do produto se a carga microbiana inicial for alta.
- A contagem de bactérias lácticas extrapolou o limite aceitável (10.000) nos primeiros 7 dias, o que pode ser provocado o aumento da acidez e formação de “mela”.
- Não foi detectada a presença de coliformes totais e fecais. A contagem de *clostridium* sulfito redutores e de bolores e leveduras manteve-se dentro do padrão aceitável.
- Conforme informa a conclusão da análise microbiológica, o *shelf-life* do produto está limitado a 30 dias nas condições de conservação a que foi exposto (local seco e fresco, ao abrigo da luz).

5.2.1.3 Avaliação Sensorial do Produto

A avaliação sensorial do produto foi realizada pela equipe de funcionários da Garantia da Qualidade treinados para este tipo de análise. Foram observados os parâmetros visuais (cor interna e externa, presença de mela e esverdeamento, calibre), odor e sabor da lingüiça do teste, comparativamente à lingüiça produzida no dia da avaliação.

a) Avaliação com 30 dias de shelf-life:

Produto antes de assar: A cor da lingüiça com 30 dias de *shelf-life* ficou mais rósea, a tripa ficou mais amarelada. O odor está mais ácido. O sabor das duas amostras é semelhante.

Produto assado: Sem diferença de cor e odor entre a amostra do teste e a normal. O sabor do produto teste apresenta-se levemente mais ácido e salgado. O maior teor de sal pode ser devido à quebra ou perda de umidade do produto. A textura da lingüiça normal produzida neste dia, apresenta-se mais consistente, podendo perceber a firmeza de fibras da carne, enquanto a amostra com 30 dias está menos resistente à mordida.

b) Avaliação com 90 dias de shelf-life:

Produto antes de assar: A amostra com 30 dias de *shelf-life* apresenta cor rósea bem mais clara que a amostra produzida no dia da avaliação. O diâmetro ficou maior (inchamento). Textura menos firme. Os pedaços de gordura apresentam cor branca opaca mais intensa. Cheiro bastante azedo/ácido. Presença de mela amarelada circundando o produto.

Produto assado: O diâmetro diminui consideravelmente depois de assada em relação à amostra produzida no dia. Odor azedo e sabor mais ácido.

Conclusão

As mudanças visuais são grandes já nos primeiros 30 dias de *shelf-life*, podendo influenciar na decisão de compra do consumidor, no entanto pelo sabor o produto assado pode ser considerado consumível até o fim do *shelf-life*, conforme relatado pelos degustadores.

As características microbiológicas apresentadas desclassificam o produto para o consumo em menos de 30 dias, onde já se encontra com uma carga microbiológica acima dos limites padrões.

5.2.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DA EMBALAGEM DURANTE O *SHELF-LIFE* DO PRODUTO

5.2.2.1 Análises Térmicas (DSC e TGA)

As propriedades térmicas do filme multicamada de PA e PE usado nas embalagens para produtos cárneos curados cozidos foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).

Como é comum, em polímeros semicristalinos, as curvas apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g) caracterizada por uma mudança da linha base, uma temperatura de cristalização (T_c , pico exotérmico) e uma temperatura de fusão cristalina (T_{mPA}) (5). Na mesma curva aparecem as temperaturas de fusão do PE e da PA (T_{mPE} e T_{mPA} pico exotérmico), já que os dois polímeros estão unidos na mesma amostra, por se tratar de um filme coextrusado de PA e PE.

Alguns dos termogramas que geraram os dados apresentados na Tabela estão reunidos na Figura 11 abaixo, onde podemos visualizar as alterações sofridas pelo filme da embalagem devido às interações produto-embalagem durante o decorrer do *shelf-life* do produto, relacionadas ao filme que não teve contato com o produto.

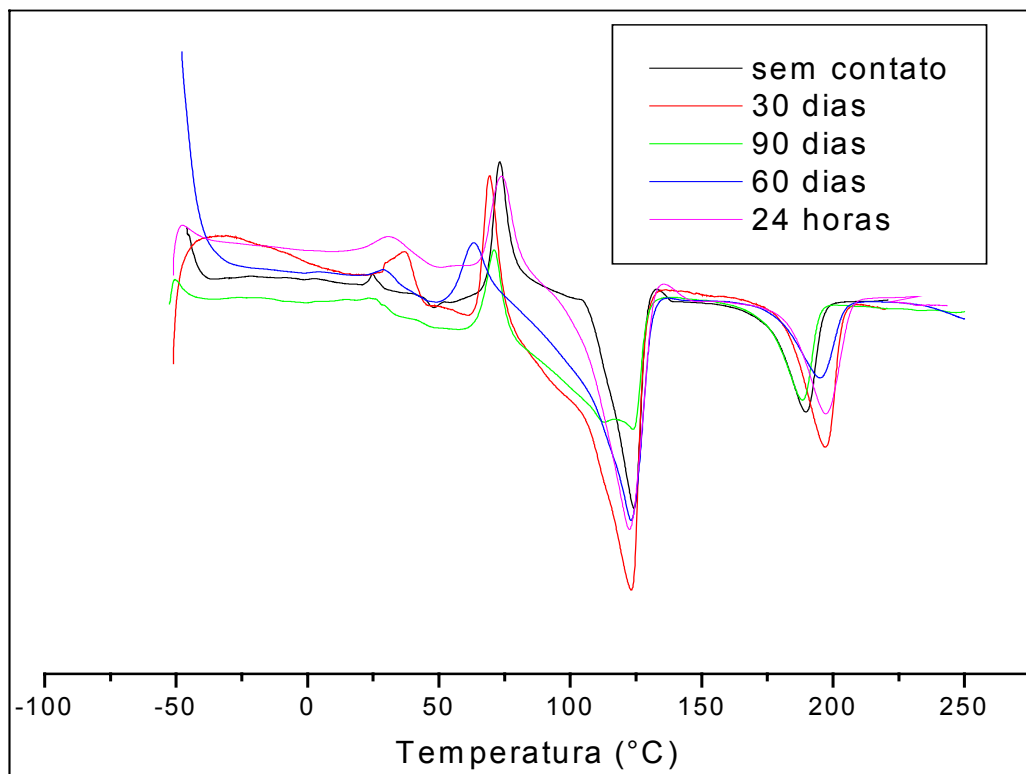


Figura 11: Termogramas dos filmes da embalagem sem contato com o produto e em contato com o produto por 24 horas, 30, 60 e 90 dias.

A Tabela 30 abaixo, sumariza os resultados obtidos através do DSC para as amostras do filme com 24 horas, 72 horas, 7 dias, 30 dias, 60 dias e 90 dias em contato com o produto, comparadas à amostra sem contato com o produto. São apresentadas as temperaturas de transição vítrea e cristalização da poliamida presente na estrutura e as temperaturas de fusão e calor específico de mudança de fase. Estas propriedades físicas nos dão uma noção quanto a contaminações ou decomposição do material, quando apresentam alterações do seu valor.

Tabela 30: Tg, Tc da poliamida, Tm e ΔH do polietileno, das várias amostras do filme, obtidas por DSC.

Amostra Embalagem	Transição Vítreia PA	Cristalização PA		Fusões PE e PA			
	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Tm PE (°C)	ΔH_{PE} (J/g)	Tm PA (°C)	ΔH_{PA} (J/g)
Sem contato	35,32	71,97	9,28	124,02	-40,48	197,98	-13,00
24 horas	41,29	73,78	7,58	122,56	-33,56	197,20	-14,06
72 horas	31,75	72,43	12,55	123,94	-31,41	197,54	-15,01
7 dias	-	-	-	124,45	-86,40	198,24	-15,04
1 mês	38,41	71,12	7,35	121,95	-47,17	196,46	-16,01
2 meses	-	-	-	124,163	-65,31	198,10	-11,24
3 meses	35,78	72,53	6,78	123,92	-37,21	198,20	-14,00

Analisando os termogramas e os valores relacionados na tabela para as diferentes amostras podemos observar:

- Alargamento do pico de fusão do PE, bem evidente em amostras com mais de 15 dias em contato com o produto, chegando a formar um ombro, porém, sem deslocar a temperatura de fusão obtida pelo valor máximo do fluxo de calor, 123,5°C. A camada de PE está em contato direto com o produto embalado e o óleo vegetal usado para dar brilho, a contaminação/absorção destes componentes orgânicos podem resultar neste efeito.
- Há um pequeno deslocamento da temperatura de fusão da PA, o que pode estar relacionado com a absorção de umidade pela poliamida, característica de um material higroscópico com alta polaridade. A água absorvida atua como um plastificante. As moléculas de água formam pontes de hidrogênio, diminuindo a energia de coesão entre as cadeias da poliamida, alterando as propriedades mecânicas, de barreira e refletidas na temperatura de fusão (alargamento da base do pico e deslocamento).
- Não houve alteração na Tg, indicando que a cristalinidade da PA não foi afetada pela absorção de umidade e interação com os

componentes do produto embalado, que eventualmente foram absorvidos. Como a camada de poliamida está entre as duas camadas de PE (atua como barreira ao vapor d'água), a quantidade de água absorvida é insignificante (apresentada na análise de TGA), atingindo apenas regiões amorfas do polímero, com pouca energia de coesão, insuficientes para influenciar no valor da temperatura de transição vítrea e na permeabilidade da PA.

- Pode-se observar um pequeno deslocamento na temperatura de cristalização T_c , o que indica uma possível reordenação das moléculas, formando retículos cristalinos entre os polímeros (poliamida e adesivo) ou entre a poliamida e os compostos absorvidos a partir do produto.

A Figura 12 apresenta a curva da perda de massa em função do aquecimento da amostra, obtida por análise termogravimétrica (TGA). A partir desta análise, a perda de massa associada a dessorção da água, volatilização de compostos (em quantidade suficiente para serem detectados) e o processo de degradação do polímero podem ser monitorados como função da temperatura.

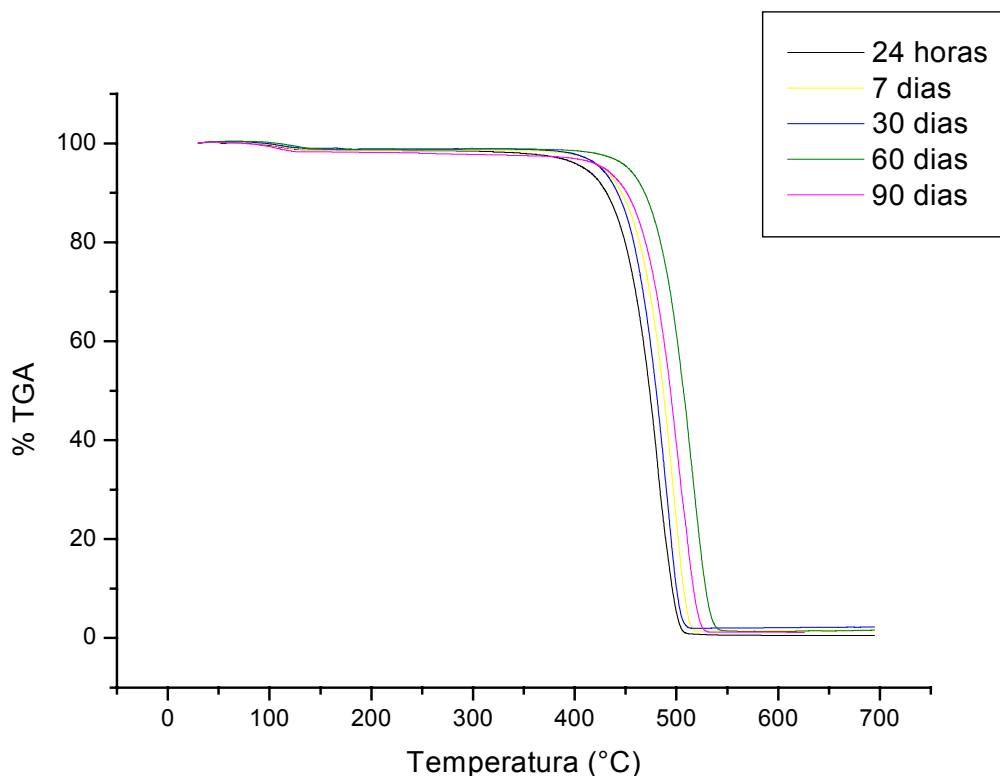


Figura 12: Termograma dos filmes da embalagem sem contato com o produto e com 7, 30, 60 e 90 dias em contato com o produto.

A Tabela 31 mostra de forma resumida os resultados obtidos na análise de TGA das amostras do filme sem contato com o produto e com o produto embalado por 24 horas, 7, 30, 60 e 90 dias. São apresentados os valores da temperatura de início e média da volatilização da água absorvida pelo filme, a massa de água volatilizada, a temperatura de degradação, que especificamente neste caso é a mesma para o PE e para a PA e a massa volatilizada durante a degradação térmica total do filme nesta temperatura.

Tabela 31: Resultados de TGA dos filmes da embalagem sem contato com o produto e em contato com o produto por 24 horas, 7, 30, 60, e 90 dias.

Amostra Embalagem	T_{inicial} H₂O (°C)	T_{média} H₂O (°C)	Massa água volatilizada (%)	T_{final} degradação (°C)	Massa final volatilizada (%)
Sem contato	55,17	83,30	0,74	497,76	98,215

24 horas	57,19	83,93	1,17	497,35	97,449
7 dias	69,82	87,45	1,57	486,41	97,897
30 dias	45,89	85,13	1,49	490,09	96,79
60 dias	55,66	83,89	1,68	505,26	97,38
90 dias	41,79	81,70	1,04	492,31	97,637

As curvas obtidas apresentam a primeira inclinação iniciando em temperaturas baixas (mínimo em 41,79°C) estendendo-se até acima de 130°C, com inflexão máxima da curva na temperatura média de 84,23°C para todas as amostras. Nesta temperatura ocorre a dissociação da maior parte das moléculas de água absorvidas pelo material, principalmente pela poliamida. A associação das moléculas de água com os grupos amida da PA é relativamente fraca. Vale a pena observar a temperatura registrada em que a amostra começa a perder massa, citada acima. Esta observação reforça a hipótese de que as moléculas de água podem se ligar ao polímero de diferentes formas, como sugerido por HODGE & BASTOW (1996). Estes autores evidenciam que para o caso do EVOH, por exemplo, que a água pode ligar-se ao polímero de três diferentes formas: (i) por pontes de hidrogênio com grupos hidroxila da cadeia, (ii) por pontes de hidrogênio com outras pontes de hidrogênio já formadas com moléculas de água (aglomerado) e (iii) a água pode apenas se alocar em espaços vazios entre as cadeias. O mesmo pode ser observado para a PA. O maior efeito como plastificante é observado para o caso (i), porque a água reduz a coesão intercadeias pela interceptação de pontes de hidrogênio com os grupo hidroxila. Esta forma de ligação é possivelmente a maior responsável pela perda de massa pelo polímero em picos de altas temperaturas (61 e 83% da água absorvida pelo EVOH e pela PA, respectivamente). A ocupação dos espaços vazios pela água e o aglomerado destas moléculas em pontes de hidrogênio entre elas (caso ii e iii) são responsáveis pela perda de água em temperaturas mais baixas (26), como as registradas no início da inclinação da curva.

A segunda e maior inclinação da curva é atribuída à degradação da poliamida e do polietileno, sendo que estes dois materiais possuem temperaturas de decomposição térmica semelhantes. Não há diferenças significativas entre as temperaturas de decomposição das amostras analisadas, apenas uma pequena oscilação em torno do valor médio.

De uma maneira geral observamos que o filme coextrusado constituído de poliamida e polietileno utilizado para embalar o produto, não sofre significativas alterações no comportamento térmico em comparação ao resultado da caracterização da amostra sem contato com o produto.

5.2.2.2 Análise do Espectro no Infra- Vermelho (FTIR)

As mudanças na composição química da superfície e no volume dos filmes multicamadas de PE e PA usados na embalagem em estudo, devido à interação provocada pelo contato com o produto embalado ou pelo tratamento corona aplicado na superfície, foram também caracterizadas através de espectros FTIR, uma vez que, pode ocorrer oxidação do PE quando tratado por descarga corona e a absorção de componentes provenientes do produto pode influenciar as propriedades dos materiais que compõem o filme.

Os espectros de infravermelho das amostras do filme, obtidos por reflectância difusa, são apresentados e discutidos na Figura 14. Primeiramente, os espectros são avaliados quanto ao tratamento corona e, num segundo momento, quanto à interação produto-embalagem e as conseqüências na composição química do filme.

a) Tratamento Corona

Observa-se através na Figura 13, que não houve mudanças significativas entre os espectros dos filmes tratados e não tratados. Pelos resultados obtidos para as amostras, vemos que a quantidade de grupos formados após o tratamento

corona, em relação ao volume total da amostra, é muito pequena, não sendo detectada pela técnica de reflectância difusa, ou seja, as mudanças provocadas pela descarga corona na composição do material são predominantemente de superfície, não ocasionando alterações no volume das amostras tratadas.

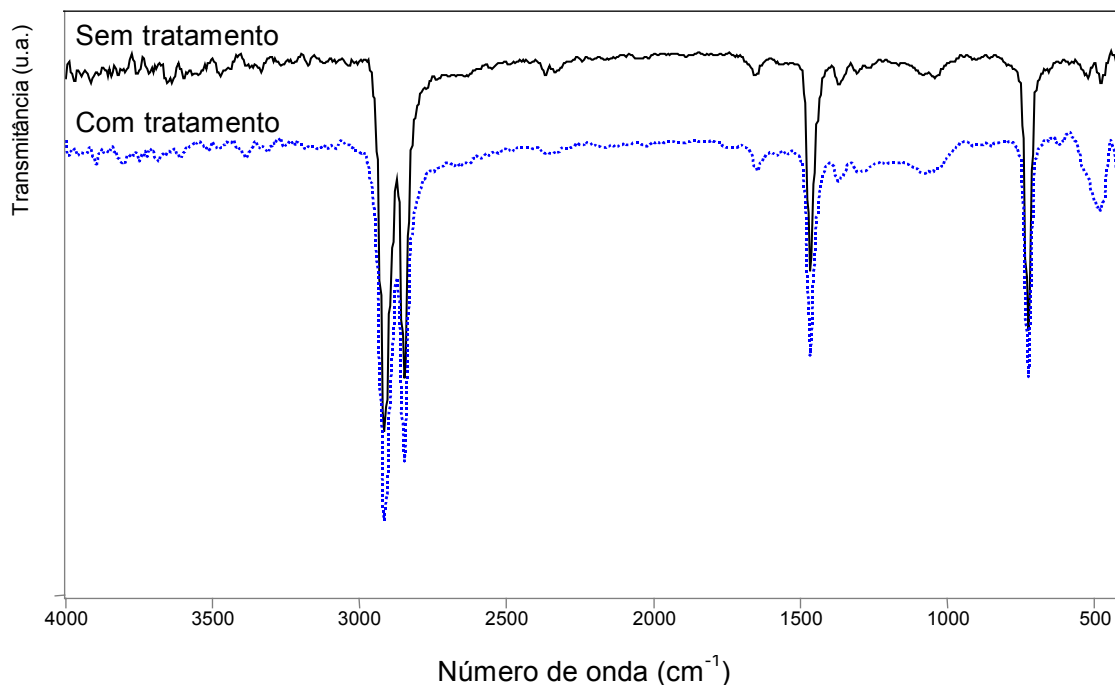


Figura 13: Espectros FTIR dos filmes sem tratamento e tratado por corona em menos de 1 segundo.

A oxidação esperada da superfície, aplicando a descarga por um longo período (mais de 1 minuto) poderia ser comprovada com o aparecimento dos grupos contendo oxigênio OH, no pico entre 3200 a 3600 cm⁻¹; C=O do grupo COOH, pico em ~1720 cm⁻¹; grupos éster C-O, na região de 1100 a 1300 cm⁻¹, nos espectros dos filmes tratados por corona (10). A intensidade destes picos é relativa ao tempo de tratamento, indicando que foram originados das reações químicas devido ao tratamento corona.

Comparando os espectros da amostra não tratada com a amostra tratada, vemos que não há alterações significativas em função do tratamento, detectados pelo FTIR.

b) Interação Produto – Embalagem

HOTCHKISS (1997), define Interações produto-embalagem como uma inter-relação entre produto, embalagem e o meio que os cercam, a qual produz efeitos sobre o produto e/ou sobre a embalagem. Uma destas interações é a absorção do *flavour* pela embalagem, o que significa que compostos do aroma do produto migram para dentro do filme da embalagem. Várias investigações têm mostrado que quantidades consideráveis de compostos do aroma podem ser absorvidas pelo material de embalagens plásticas, o qual causa a perda da intensidade do aroma ou um desequilíbrio das características do *flavour* (3, 27, 28, 34, 38). A qualidade do produto também é afetada pelos efeitos desta interação sobre a embalagem, pois a absorção pode causar delaminação das camadas de polímeros que constituem a estrutura do filme (35, 36) aumento da taxa de transmissão do oxigênio e alteração das propriedades mecânicas do material da embalagem (21, 31).

Foram analisadas por FTIR amostras do filme da embalagem com o produto embalado por 30 e 60 dias e, como padrão para comparação, o filme sem contato com o produto. A técnica utilizada para a análise foi a reflectância difusa, a qual consiste em incidir um feixe luminoso sobre a amostra que o reflete sobre o detector que registra as bandas de vibração emitidas pela amostra. Como a amostra é bastante concentrada, o feixe não a atravessa, apenas intercepta a primeira camada de PE e toca a camada de PA. Por isso os espectros são semelhantes aos de um filme de PE puro.

A análise de amostras deste tipo é bastante complexa, pois o filme é uma mistura de polímeros. Assim, quando o filme está em contato com o produto a natureza dos componentes absorvidos pela embalagem e o tipo de ligação que podem formar com a matriz do polímero são desconhecidos e, portanto, difíceis de serem avaliados.

Os espectros dos filmes são apresentados na Figura 14 a seguir.

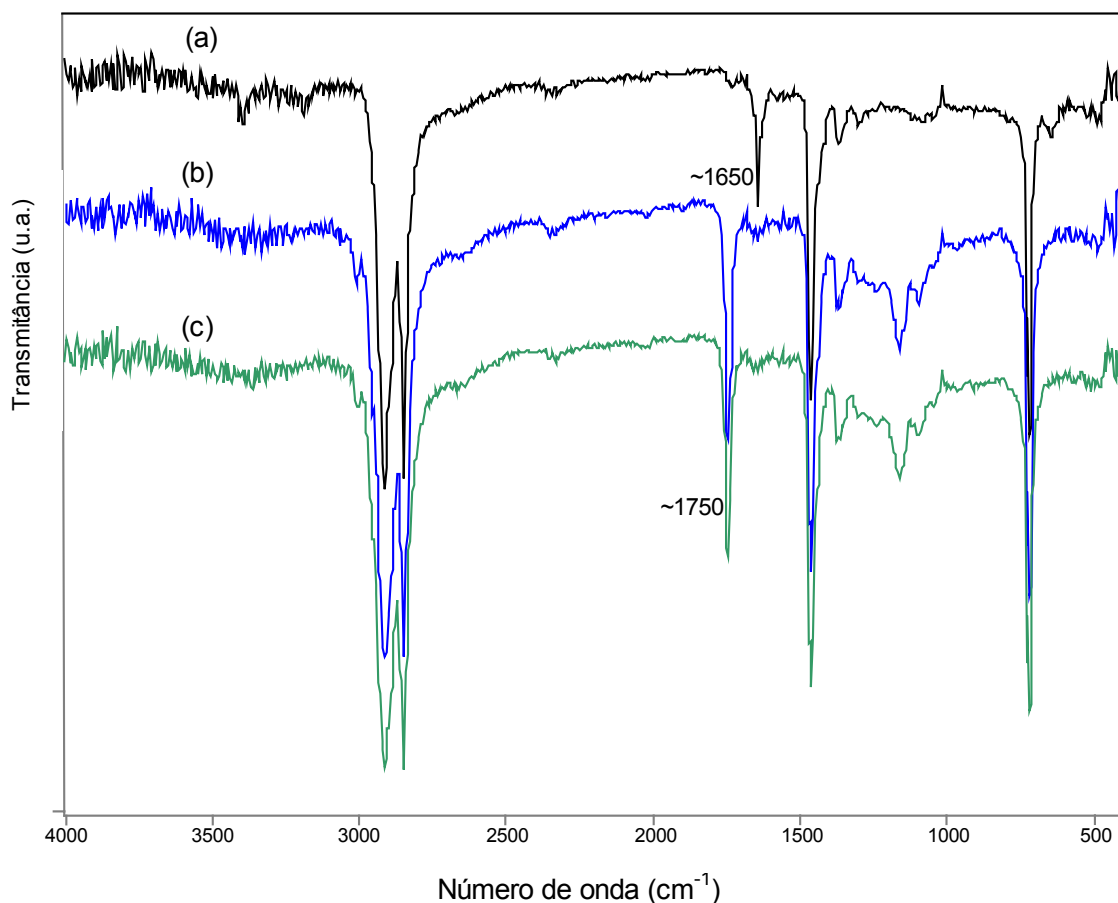


Figura 14: Espectros de FTIR das amostras do filme da embalagem sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 30 dias (b) e por 60 dias (c).

Pode-se observar através dos resultados obtidos que, aparentemente, não há diferenças notáveis entre as amostras em contato com o produto (30 e 60 dias) em relação ao filme sem contato com o produto. As bandas típicas do PE (33) aparecem igualmente em todas as amostras, e ainda pode-se observar na amostra sem contato com o produto uma banda na região de 1650 cm⁻¹, que é típica de aminas, amidas 2^{as} e 3^{as}, indicando a presença da poliamida. Esta banda não aparece nas demais amostras, em vez disso, aparece uma banda em 1750 cm⁻¹. A região entre 1720 e 1750 cm⁻¹ é relativa a grupos ésteres, cetonas (lactonas), aldeídos e ácidos, que antes não foram identificados na amostra sem contato com o produto. Este fato indica que os filmes em contato com o produto absorvem compostos provenientes do produto, em quantidades suficientes para

serem detectados. O tipo de composto absorvido (ácidos, ésteres, cetonas) pode estar relacionado com os compostos presentes no óleo vegetal que circunda o produto, analisado por cromatografia. Nesta análise observa-se a presença de muitos ácidos provenientes da degradação e liberação dos compostos do produto em função do tempo de contato do filme, tais como, ácido linoléico, ácido oléico, ácido linolênico e, inclusive ácido palmítico e ácido esteárico que formam gorduras saturadas, que originalmente não fazem parte do óleo vegetal, mas migraram do produto (origem animal) para o óleo e deste para a embalagem.

A banda típica da PA ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$), presente no espectro do filme sem contato com o produto, desaparece nas amostras em contato com o produto dado à opacidade da camada de PE devido à absorção destes componentes e de umidade impedindo que o feixe luminoso atravessasse a camada de PE. Estas alterações na reologia do polímero são evidenciadas pelas micrografias de MEV apresentadas.

Bandas na região de 1140 cm^{-1} que aparecem nos filmes em contato com o produto, são atribuídas aos grupos C-O-C de ésteres alifáticos (tipicamente óleos), devido à absorção de componentes originados do produto e do óleo vegetal, conforme já comentado. Grupos carbonila, C-OOH, principalmente ligando-se entre eles por pontes de hidrogênio, são observados na região de 1200 a 1300 cm^{-1} , sugerem que há uma interação entre produto e embalagem.

Mesmo que detectadas pela análise de FTIR, as interações produto-embalagem constatadas pela absorção de componentes do *flavour* e do óleo vegetal não foram suficientes para alterar as características do filme, que mantiveram sua função de barreira ao oxigênio em todas as amostras.

5.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para caracterizar as modificações topográficas e morfológicas da superfície e do volume dos filmes, decorrentes da interação com o produto embalado.

As Figuras 15 (a) e 15 (b) apresentam imagens do perfil das amostras fraturadas em nitrogênio líquido, onde é possível observar a constituição do volume do filme, com as camadas que formam sua estrutura. A micrografia da amostra sem contato com o produto foi utilizada como padrão de comparação com as amostras que estiveram com o produto embalado por 24 hs, 30, 60 e 90 dias.

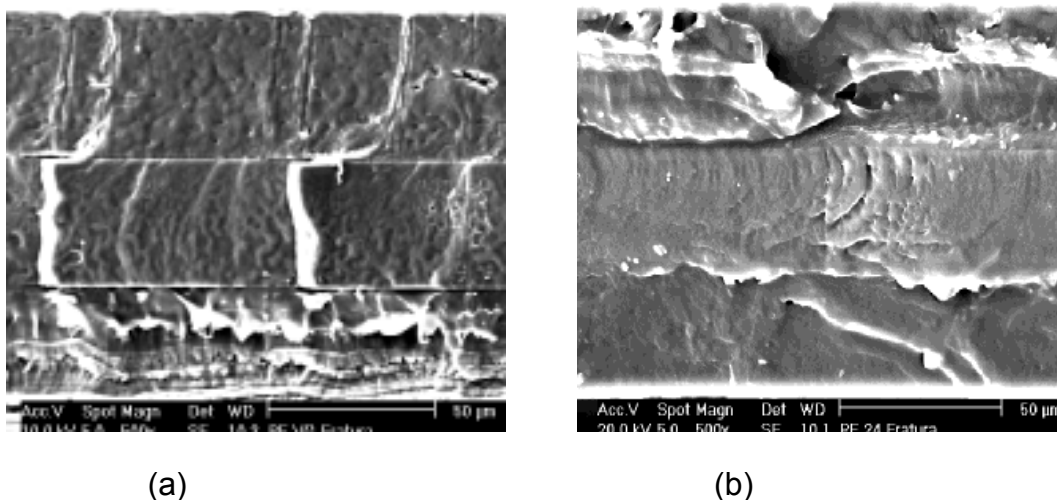


Figura 15: Microscopia com aumento de 500x do perfil por fratura dos filmes sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 24 horas (b).

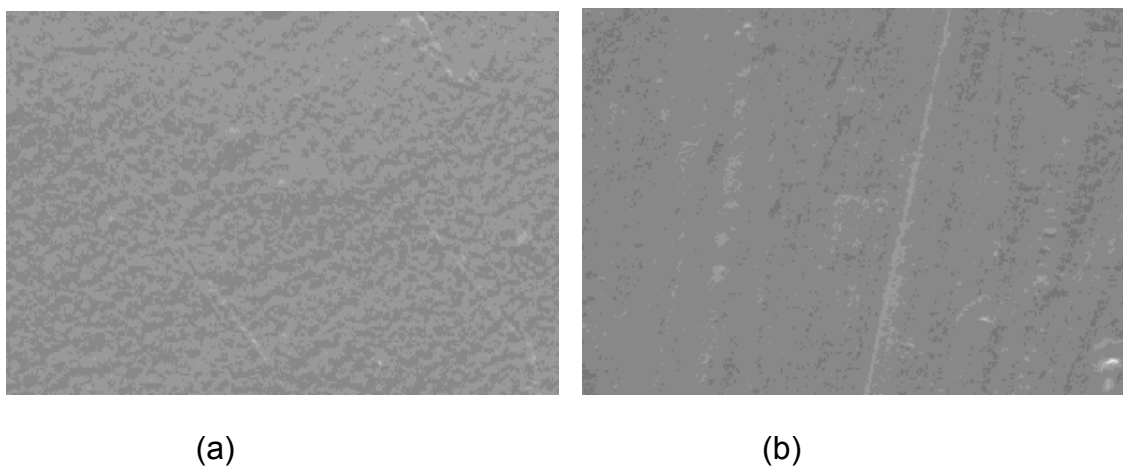
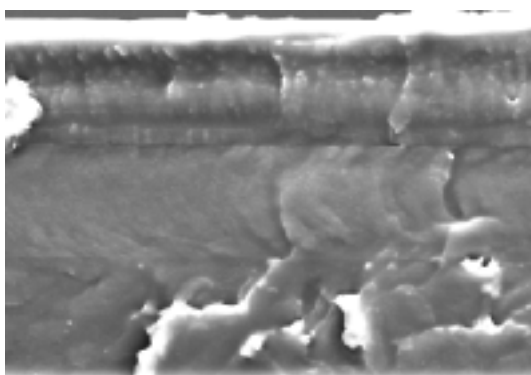


Figura 16: Microscopia da superfície dos filmes sem contato com o produto (a) e em contato com o produto por 24 horas (b), aumento de 500x .

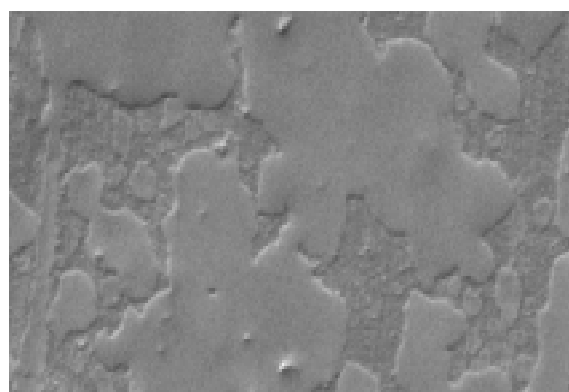
Nota-se na amostra sem contato com o produto, Figura 15 (a), que as duas camadas de PE externas e a camada de PA interna estão bem definidas e não há miscibilidade entre elas. O adesivo usado para unir o PE a PA está totalmente

miscível no PE, já que possuem a mesma natureza polimérica. Podemos observar que há uma diferença entre as duas camadas de PE, mesmo sendo do mesmo material. Na camada que sofreu tratamento corona é possível observar a formação de uma estrutura lamelar (subcamadas) no sentido paralelo às outras camadas do material. Quanto mais próximo da superfície do filme maior é a densidade destas subcamadas. No entanto, não há canais ou poros ligando a superfície do filme à camada de PA, fato importante, pois a exposição deste material ao meio ambiente através de falhas que atravessassem o volume da camada do PE aumentaria a absorção de água pela PA, afetando a integridade das propriedades de barreira. Pode-se observar que as camadas de PE e PA diferem entre si em porosidade e consistência física.

Na amostra com 24 horas em contato com o produto embalado (Figura 15 b), o perfil da estrutura apresenta-se modificado, provavelmente em função do contato e absorção de alguns compostos do produto. Este comportamento é mais evidente nas amostras com mais tempo em contato com o produto (60 dias) onde as camadas adquirem um aspecto “pastoso”, com pouca definição dos poros e da linha divisória entre elas, Figura 17 (a). A imagem da superfície do filme em contato com o produto, Figura 17 (b), mesmo tendo sido limpa, conforme o procedimento da análise, mantém uma película de gordura ou umidade aderida ao PE, maior em relação à amostra com 24 horas em contato.



(a)



(b)

Figura 17: Microscopias do perfil por fratura (a) e da superfície da amostra do filme com 60 dias em contato com o produto (b).

Vários autores (15, 46) reportaram o inchamento de um polímero pela absorção de um permeante (por exemplo, um plastificante). Durante o processo de absorção, moléculas passam a ocupar o volume livre do material, sempre presente em regiões amorfas. A difusão é uma lenta relaxação do polímero, reduzindo as forças de ligação e ainda promovendo o inchamento do polímero, controla a taxa de absorção. Como resultado, a permeação de um componente, afeta a permeação de outro componente, e o efeito plastificante dentro da matriz do polímero torna-se aparente (12, 16, 46).

A dificuldade para fraturar as amostras foi maior para os filmes com mais tempo em contato com o produto. A absorção de substâncias de efeito plastificante para o polímero, tal como a atuação da água na PA, que leva a uma queda na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero (46). Com a queda na T_g para abaixo da temperatura ambiente, um aumento substancial na permeabilidade do oxigênio é esperado (11, 47). No entanto, o comportamento observado na medida da permeabilidade das amostras mostrou-se contrário, como será explicado na discussão dos resultados da análise de TPO_2 .

5.2.2.4 Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2)

Foram analisadas amostras do filme da embalagem sem uso (sem contato com o produto) e do filme em contato com o produto embalado durante seu *shelf-life*, no período de 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias e 90 dias. Todas as amostras foram analisadas comparando-se o filme sem o tratamento corona e o filme tratado para verificar se houve alterações a ponto de afetar a capacidade de barreira dos materiais devido ao tratamento. Para estudo da permeabilidade do filme em função da interação produto-embalagem, as medidas de TPO_2 foram realizadas na temperatura de 17°C e umidade relativa de 50-52%, condições em que ficaram armazenados os produtos embalados a vácuo com o filme multicamada em estudo.

Uma análise de *flex-cracking* foi realizada com o filme sem uso na temperatura de armazenagem, para avaliar o efeito da temperatura sobre a integridade da propriedade de barreira da embalagem.

Tabela 32: Taxa de permeabilidade ao oxigênio para os filmes sem contato e em contato com o produto por 24 horas, 7, 15, 30, 60 e 90 dias e do filme com *flex-cracking*.

Amostra (tempo em contato com o produto embalado)	Condições da análise	TPO ₂ (cm ³ /m ² .dia)	
		Filme tratado	Filme não tratado
24 horas	17°C/52%UR	16,40	14,84
	23°C/50%UR	26,89	22,44
7 dias	17°C/52%UR	20,43	24,10
15 dias	17°C/52%UR	27,76	26,75
30 dias	17°C/52%UR	19,11	21,23
60 dias	17°C/52%UR	20,10	19,53
90 dias	17°C/52%UR	16,05	13,94
Sem Contato	17°C/52%UR	17,50	
Sem Contato com Flex-cracking	17°C/52%UR	41,43	

Tabela 33: Taxa de permeabilidade ao oxigênio do filme sem contato com o produto e com 90 dias em contato com o produto a 23°C e 50–52% UR

Amostra (tempo em contato com o produto embalado)	Condições da análise	TPO ₂ (cm ³ /m ² .dia)	
		Filme tratado	Filme não tratado
Sem Contato	23°C/50%UR	21,80	27,21
90 dias	23°C/52%UR	24,21	25,55

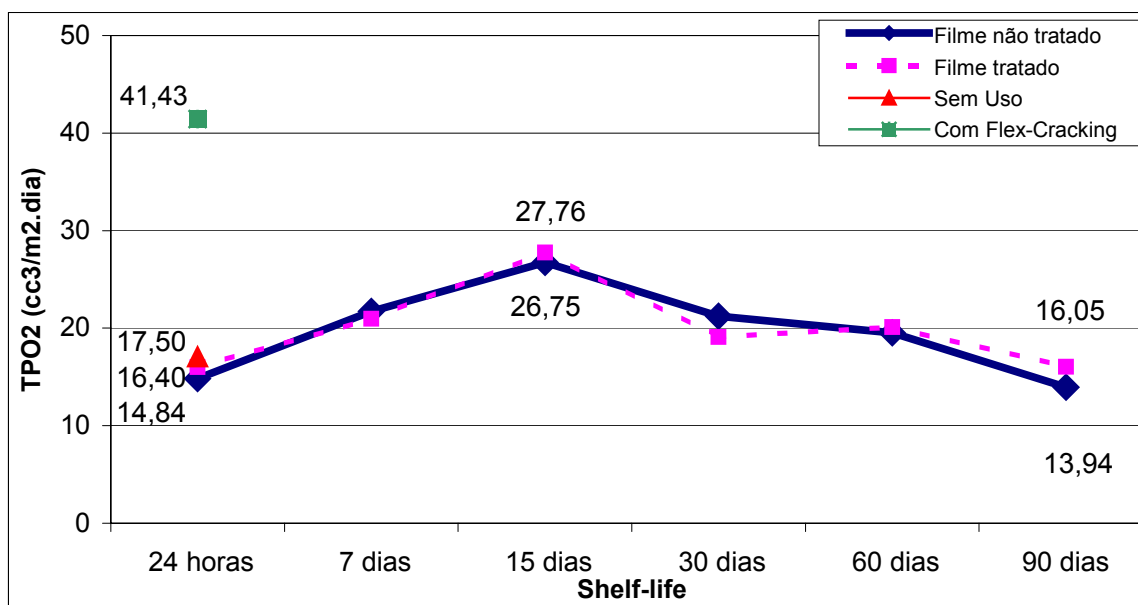


Figura 18: Permeabilidade do oxigênio no filme da embalagem em função do tempo de vida útil do produto embalado.

A Figura 18 apresenta os valores obtidos para a taxa de permeabilidade ao oxigênio do filme multicamada (PA e PE), com 120 μm de espessura total, analisadas em diferentes períodos no decorrer do teste de avaliação da vida útil do produto cárneo embalado (lingüiça curada cozida defumada), sendo em 24 horas, 7 dias, 15 dias, 30 dias, 60 dias, e 90 dias e dos filmes sem contato com o produto com e sem *flex-cracking*. Paralelamente os filmes sem contato com o produto e com 90 dias em contato foram analisados na temperatura de 23°C que é a temperatura normalmente utilizada como padrão para este ensaio.

Os valores de permeabilidade para o filme com tratamento aumentam para a amostra com 24 horas (16,40 $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$) em contato com o produto, até o máximo na amostra de 15 dias (27,76 $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$). Deste ponto os valores começam a diminuir gradativamente até a amostra com 90 dias em contato com o produto (16,05 $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$).

A taxa de permeabilidade ao O_2 apresentada pelas amostras não está relacionada com os efeitos do tratamento corona, conforme mostram as curvas.

Tanto na temperatura de 17°C como em 23°C as amostras com 90 dias em contato com o produto apresentaram valores próximos ao da amostra sem contato com o produto nas mesmas temperaturas.

Além dos ensaios de TPO₂ realizados a 17°C e 23°C, em 53% de umidade relativa, apresentados nas Tabelas 32 e 33 respectivamente, foi realizado um ensaio a 10°C, nas mesmas condições de umidade relativa, apresentando como resultado 8,56 cm³/m².dia. Isto mostra que a permeabilidade aumenta com o aumento da temperatura.

O comportamento da curva obtida para a permeabilidade durante os 90 dias de shelf-life, (tanto a 17°C como em 23 °C) pode ser explicado pelo fato de que a permeabilidade é um efeito combinado da difusão e solubilização do permeante na matriz do polímero. Vários autores observaram o aumento da permeabilidade com a absorção de umidade devido ao efeito da plastificação da PA pelas moléculas de água (15, 26, 46), que aumentam a mobilidade e o coeficiente de solubilização das moléculas de oxigênio dentro das cadeias do polímero. No entanto, nas amostras analisadas, este fenômeno é observado até os 15 primeiros dias em que o filme esteve em contato com o produto, em seguida a permeabilidade começa a diminuir.

Podemos dizer que, no contato inicial do filme com o produto houve uma absorção de água, possivelmente aumentando a solubilização do O₂ através do polímero. A diminuição da permeabilidade após 15 dias de contato embalagem-produto, pode ser devido ao modelo de difusão já estudado por alguns autores (15, 46) para polímeros semicristalinos, o qual define que há uma competição entre a água e outros componentes pela permeação e ocupação dos espaços vazios presentes nas regiões amorfas do material.

Juntamente com o produto embalado é colocado óleo vegetal para dar brilho e conservação. Este óleo, por ter a mesma natureza apolar que o PE pode ser absorvido, conforme observado pelas análises de FTIR, formando uma barreira à passagem do O₂.

KRIZAN *et al* 1990, relataram que o volume livre em polímeros é um fator dominante nas propriedades de permeação, porém, válido apenas para polímeros

plásticos (PEBD e PP) onde ocorre o fenômeno de inchamento e aumento do volume livre pela absorção de penetrantes (46). Estes polímeros têm um tempo de relaxação muito curto, respondendo rapidamente a um estresse que tende a mudar suas condições físicas (pressão de um penetrante), contrariamente aos polímeros vítreos (semicristalinos). As espécies penetrantes podem desta maneira, estar potencialmente presentes em “buracos” ou cavidades irregulares por diferentes mobilidades difusionais intrínsecas (42).

HERNANDEZ-MUÑOZ *et al* 1999 (16) concluíram que os compostos absorvidos pelo polímero podem causar dois efeitos possíveis sobre a permeabilidade do oxigênio: 1) os compostos absorvidos e o oxigênio competem pelo mesmo sítio, reduzindo a solubilidade do oxigênio desde que muitos sítios estejam já ocupados e, 2) os compostos absorvidos incham o polímero, abrindo a estrutura e aumentando o volume livre entre as cadeias poliméricas, isto é, transporte de oxigênio.

A presença de “buracos” é assumida tanto para elástico quanto para polímeros cristalinos e o seu preenchimento é um importante modelo de absorção sugerido para temperaturas acima ou abaixo da T_g , com uma diferença crucial entre os mecanismos de absorção em regiões cristalinas e amorfas: a saturação dos “buracos” não ocorre no estado amorfo porque novos espaços vazios são abertos no lugar dos que estão ocupados pelas moléculas do penetrante (relaxação) (42). Alguns autores (19,25), reportaram que a presença de moléculas de água na matriz do polímero (em regiões cristalinas) ocupa “buracos” que em outro momento eram passagem para a difusão de moléculas permeante, efetivamente aumentam o caminho viável para a difusão, diminuindo a difusividade do permeante.

A diminuição da difusividade do oxigênio devido à absorção de componentes voláteis (limoneno, decanal, hexil acetato), preenchem os espaços vazios aumentando do caminho difusional das moléculas de oxigênio, já foi estudada para o PC (46), que também é um semicristalino.

Isto sugere que a absorção de componentes do *flavour* tem um efeito positivo sobre o *shelf-life* de produtos sensíveis ao oxigênio embalados em PC, porque contribuem para formar uma barreira à passagem do oxigênio.

O *flex-cracking* simulado em baixas temperaturas (17°C) aumenta a taxa de permeabilidade o oxigênio do filme, como apresentado na Tabela 32. Nesta temperatura, a poliamida encontra-se mais rígida (abaixo da Tg), tende a quebrar formando rachaduras e vincos, com mais facilidade. A flexão provocada no filme neste ensaio simula as condições operacionais (manuseio) durante o processo de envase do produto.

Este resultado aponta a necessidade dos cuidados com manuseio das embalagens e da importância das propriedades mecânicas do filme no momento em que o produto é embalado. O *flex-cracking* no processo de envase reflete-se diretamente sobre o *shelf-life*, diminuindo a vida útil do produto.

5.2.3 CONCLUSÕES

Pelas análises do produto embalado e do filme que compõem a embalagem, realizadas durante os 90 dias estipulados para vida útil do produto, podemos concluir que a embalagem permanece com suas características inalteradas, enquanto o produto acumula um avançado estágio de deterioração nos primeiros 30 dias do *shelf-life*, mesmo apresentando um nível de vácuo apropriado.

Os resultados de FTIR apresentam uma migração de componentes do produto ou do óleo vegetal para o filme da embalagem, porém, esta quantidade não chega a afetar as propriedades físicas dos polímeros, segundo os resultados das análises de DSC e TGA e, podem ainda contribuir com a barreira a passagem do oxigênio no material conforme observado nas medidas da taxa de permeabilidade (TPO₂).

Tanto em 17°C como em 23°C os filmes com 90 dias em contato com o produto apresentaram valores de taxa de permeabilidade ao oxigênio praticamente iguais aos da amostra sem uso, evidenciando que a interação entre o produto e a embalagem não afeta propriedades de barreira ao oxigênio do material estudado.

O *flex-cracking* em baixas temperaturas aumenta a permeabilidade do filme. Este fenômeno pode acontecer no momento do envase do produto, visto que várias Unidades apresentam temperatura ambiente semelhante ou abaixo desta e isto influencia diretamente no *shelf-life* do produto.

6

Conclusões

- As causas de perda de vácuo nas embalagens, detectadas na Revisão 24 horas, dependem das particularidades de cada Unidade Produtora e da forma como são avaliadas. Nas Unidades B, C e D, a maior causa de perda de vácuo são operacionais (falha, prega e resíduo na solda; furo pelo produto/tripa e por causas externas), enquanto apenas na Unidade A, a maior causa restringe-se à embalagem (microfuro e falha na solda do fornecedor).
- O desempenho das embalagens no processo de envase do produto depende de vários fatores, entre eles a temperatura ambiente devido às propriedades do material, as características do processamento do filme e principalmente os fatores operacionais do processo de envase, que representam uma grande parcela do índice de perdas.
- A embalagem atual, com a estrutura e os materiais que a compõe, obteve os melhores resultados em termos de resistência mecânica e permeabilidade ao oxigênio em relação às propostas de alternativas estudadas que estiveram dentro das limitações do fornecedor atual e do custo da embalagem.
- O tratamento corona provoca um aumento da rugosidade superficial e do coeficiente de atrito, mas não afeta as propriedades de volume do filme. Como efeito, aumenta a incidência de microfuros devido ao aumento da aspereza e atrito contra os componentes da linha de produção (esteira,

mesas, caixa de papelão), conforme os resultados obtidos no mapeamento de furos. Os resultados dos ensaios mecânicos apontam um aumento da resistência à perfuração.

- O EVA adicionado ao PE só resulta em melhorias quando em grandes quantidades como 50%, o que torna o filme mais caro e é inviável. Adicionado à PA, aumenta a permeabilidade, o que já descarta a possibilidade de uso desta forma. O aditivo modificador de impacto adicionado em até 15% na camada de PE e 5% nas camadas de PE e de PA, não traz benefícios consideráveis.
- Os materiais testados como alternativas e a modificação da forma de corte das embalagens no filme sugeridas, não foram efetivas para melhorar o desempenho e as propriedades do filme atual, ou foram impossibilitadas de ser realizadas por restrições do fornecedor e custo da embalagem.
- A análise comparativa entre a embalagem atual e a embalagem fabricada por um concorrente indicou que a amostra concorrente possui a espessura das camadas de polietileno maior, praticamente a mesma espessura para a camada de poliamida, porém, não houve expressivas diferenças nas propriedades mecânicas dos dois filmes.
- Os resultados do *shelf life* do produto mostraram que este se tornou impróprio para o consumo antes do fim do prazo estipulado. Isto devido aos fatores microbiológico, mesmo que sensorialmente estivesse apresentável.
- A análise da embalagem durante o *shelf-life* do produto embalado mostra que suas características permaneceram inalteradas, conforme os resultados apresentados.
- Houve uma interação entre o produto e a embalagem, caracterizada pela absorção de componentes do produto ou do óleo vegetal detectada pela análise de infra-vermelho. As microscopias mostraram que houve uma mudança morfológica do filme, representada por uma plastificação ou maciez do material. No entanto, esta interação foi benéfica para o material, conforme a teoria do aumento da barreira a gases pela ocupação dos

espaços vazios do material por moléculas de permeante impedindo a passagem do oxigênio, comprovada pelos ensaios de permeabilidade.

- Os ensaios de permeabilidade ao oxigênio realizadas nas amostras do filme durante o *shelf-life* do produto provaram que esta propriedade permaneceu inalterada, mesmo com a interação sofrida na embalagem pelo produto. A barreira ao oxigênio é a principal característica do filme, pois inibe a proliferação de microorganismos deterioradores e reações oxidativas dos pigmentos e nutrientes presentes no produto embalado.
- O filme submetido ao ensaio de *flex-cracking* na temperatura de 17°C aumentou a permeabilidade provavelmente pelo aparecimento de microfuros em função das propriedades da poliamida serem afetadas em baixas temperaturas, associada ao esforço mecânico.
- O material da embalagem apresentou uma maior taxa de permeabilidade com aumento da temperatura.

7

Referências Bibliográficas

- 1 Amini MA, Morrow DR. Leakage and permeation: theory and practical application. *Package Development & Systems*, v.3, n.9, p.20-27, 1979.
- 2 Apostila sobre Poliamida 6 (ULTRAMID) elaborada por técnicos da BASF.
- 3 Arora DK, Hansen AP and Armagost MS, Sorption of flavor compounds by low-density polyethylene film. *J Food Sci* 56:1421-1423 (1991).
- 4 Ashley RJ. Permeability and plastics packaging. In: Comyn J. (Ed.) *Polymer Permeability*. Barking: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap7, p.269-308.
- 5 Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. Preparação e caracterização de blendas de poliamida 6/elastômeros de EPDM. Dissertação. UFSC, 1997.
- 6 Braskem, Boletim Técnico N° 16 - Informações básicas sobre tratamento corona. Revisão 3, mai/02.
- 7 Bretas, Rosário E S; D'Ávila, A Marcos. *Reologia de polímeros fundidos* – São Carlos, Ed. UFSCar, 2000.
- 8 Briggs D, Rance DG, Kendall CR, Blythe AR. Surface Modification of poly(ethylene terephthalate) by Electrical Discharge Treatment. *Polymer*, V. 21, p. 895-900, 1980.
- 9 Claire IGL Sarantópoulos. *Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
- 10 Colthup, N. B., et al. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* Academic Press, 2. Ed., 1964.

-
- 11 Delassus PT, Tou JC, Babinee MA, Rulf DC, Karp BK and Howell BA, Transport of apple aromas in polymer films, in *Food and Packaging Interactions*, Ed by Hotchkiss JH. ACS Symposium Series 365, American Chemical Society, Washington, DC, pp 11-27 (1988).
 - 12 Halek W. G., Relationship between polymer structure and performance in food packaging applications, Ed by Hotchkiss JH. ACS Symposium Series 365, American Chemical Society, Washington, DC, pp 196-202 (1988).
 - 13 Hanlon J F, Kelsey R J, Forcinio H E, *Handbook of Package Engineering*, Third Edition, 1998. Thecnomic Publishing Co., Inc.
 - 14 Hartman, L.; Lago, R.C. Rapid determination of fatty acid methyl esthers from lipids. *Lab Pactice*. 1973, 494 p.
 - 15 Hernández RJ, Effect of Water Vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials. *J Food Engineering* 22:495-507 (1994).
 - 16 Hernández–Muñoz P, Catalá R and Gavara R, Effects of sorbed oil on food packaging application, *J Agric Food Chem* 47:4370-4374 (1999).
 - 17 Hirose K, Harte BR, Giacin JR, Miltz J and Stine C, Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties, in *Food and Packaging Interactions*, Ed by Hotchkiss JH. ACS Symposium Series 365, American Chemical Society, Washington, DC, pp 28-41 (1988).
 - 18 Hodge RM, Bastow TJ, Edward GH, :Simon GP, Hill AJ. *Macromolecules* 1996; 29:8137.
 - 19 Hotchkiss JH, Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food Addit Contam* 14:601-607 (1997).
 - 20 Informativo BASF “Propriedades dos filmes de poliamida – barreira ao aroma”. Dr. Walter Goetz. Basf S.A. - S. B. do Campo, 2002.
 - 21 Johansson F and Leufven A, Influence of sorbed vegetable oil and relative humidity on the oxygen transmission rate through various polymer packaging films. *Packag Technol Sci* 7:275-281 (1994).
 - 22 Kim Do. Curl in nylon film. BASF Corporation – EUA. II International Conference on Flexible Packaging. TAPPI/CETEA.
 - 23 Kohan, Melvin I. *Nylon Plastics*. NewYork: John Wiley 1973.

-
- 24 Krizan TD, Coburn JC and Blatz PS, Structure of amorphous polyamides: effects of oxygen permeation properties, in *Barrier Polymer and structures*, Ed by Koros WJ. ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington, DC, pp 111-125 (1990).
 - 25 Landois-Garza J and Hotchkiss JH, Permeation of high barrier films by ethyl esters, in *Food and Packaging Interactions*, Ed by Hotchkiss JH. ACS Symposium Series 365, American Chemical Society, Washington, DC, pp 42-58 (1988).
 - 26 Langarón JM, Giménez E, Gavara R and Saura JJ, Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. *J Polymer* 42: 9531-9540 (2001).
 - 27 Lebossé R, Ducruet V and Feigenbaum A, Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film. *J Agric Food Chem* 45:2836-2842 (1997).
 - 28 Linssen JPH, Verheul A, Roozen JP and Posthumus MA, Absorption of flavour compounds by packaging material: Drink yoghurts in Polyethylene bottles. *Int Dairy Journal* 1:33-40 (1991).
 - 29 Métodos analíticos B32oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: II métodos físicos e químicos. Brasília, 1981. Ministério da Agricultura
 - 30 Miguel Cione Pardi, Iacir Francisco dos Santos, Elmo Rampini de Souza e Henrique Silva Pardi. *Ciência Higiene e Tecnologia da Carne*. Vol II, 1ª Edição. Ed UFG, 1996.
 - 31 Miltz J, Mannheim CH and Harte BR, Packaging of juices using polymeric barrier containers, in *Barrier polymers and structures*, Ed by Koros WJ. ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington DC, pp 295-317 (1990).
 - 32 Mulder M, Basics principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp 372 (1991).
 - 33 Nakanishi K, Solomon PH, *Infrared Absorption Spectroscopy* 2. Ed, Holden-Day, Inc., Oakland, 1997.
 - 34 Nielsen TJ, Jägerstad IM and Öste RE, Study of factors affecting the absorption of aroma compounds into low-density polyethylene. *J Sci Food Agric* 60:377-381 (1992).

-
- 35 Olafsson G and Hildingsson I, Sorption of fatty acids into lDpe and its effect on adhesion with aluminium foil in laminated packaging material. *J Agric Food Chem* 43:306-312 (1995).
 - 36 Olafsson G, Hildingsson I and Bergenstahl B, Transport of oleic and acetic acids from emulsions into low density polyethylene; Effects on adhesion with aluminum foil in laminated packaging. *J Food Sci* 60:420-425 (1995).
 - 37 Owens DK. The Mechanism of Corona and Ultraviolet Light-Induced Self Adhesion of Poly (ethylene therephthalate) Film. *Journal Applied Polymer Science*, V.19, p. 3315-3326, 1975.
 - 38 Paik JS, Comparison of sorption in orange flavor components by packaging films using the headspace technique. *J Agric Food Chem* 40:1822-1825 (1992).
 - 39 Park SJ and Jin JS, Effects of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film, *J Colloid and Interface Science* 236: 155-160 (2001).
 - 40 Roman, Ademar. Polietileno PEBD Processo de Transformação. 2ª Ed. São Paulo. Ed Érica, 1997.
 - 41 Sellin N (2002), Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP pg 112.
 - 42 Stern SA and Trohalaki S, Fundamentals of gas diffusion in rubbery and glassy polymers, in *Barrier Polymer and structures*, Ed by Koros WJ. ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington, DC, pp 22-59 (1990).
 - 43 Takahashi N, Goldman A, Goldman M and Rault J, Surface modification of LDPE by a DC corona discharge generated in a point-to-grid system: the influence of geometric parameters of the system on modification power. *J Electrostatics* 50:49:63 (2000).
 - 44 Takashima, K., and Oda, T., *J. Eletrostatics* 46, 193 (1999).
 - 45 Terra, Nelcindo Nascimento. Apontamentos sobre tecnologia de carnes – São Leopoldo. Ed. UNISINOS, 1998, 216p.
 - 46 van Willige RWG (2002), Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials, PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands, pp 140.

-
- 47 Zhang Z., Britt IJ and Tung MA, Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature. *J Polymer Sci: Part B: Polymer Physics* 37: 691-699 (1999).

8

Sugestões para Estudos Futuros

- 1) Estudo da influência das radiações no espectro da luz visível e ultra-violeta sobre a conservação do produto.
- 2) Análise dos gases formados e/ou advindos do meio externo, que se encontram presentes no interior da embalagem quando detectada a perda de vácuo.
- 3) Estudo dos efeitos dos microorganismos e dos níveis em que foram encontrados sobre a saúde humana.
- 4) Estudo comparativo da embalagem com filme termoformado *versus* sacos para este produto.
- 5) Estudo de formulações e/ou conservantes específicos para prevenir a proliferação dos microorganismos detectados.
- 6) Levantamento estatístico das reclamações de consumidor para este produto, especificando: data de produção do produto e de compra pelo consumidor, filial de vendas, posto de compra, região ou Estado do país, forma e tempo de distribuição. Para relacionar a cadeia de distribuição e venda com as reclamações, podendo estimar as causas.
- 7) Estudar novos materiais para a estrutura, como PVDC, PA amorfa, EVOH e blendas destes, ou ainda, novas formas de construção do filme, como duas camadas de nylon (externa e interna ou ambas internas ao polietileno).